



Etude et développement d'une méthode de recherche pour les sources de contamination chimique des pompes à vide entre les équipements de EUV

Andréa Vinci

► To cite this version:

Andréa Vinci. Etude et développement d'une méthode de recherche pour les sources de contamination chimique des pompes à vide entre les équipements de EUV. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENT045 . tel-01175709

HAL Id: tel-01175709

<https://theses.hal.science/tel-01175709>

Submitted on 12 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Électronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Andrea VINCI

Thèse dirigée par **René-Louis INGLEBERT** et
codirigée par **Bernard PELISSIER**

préparée au sein du **adixen Vacuum Products et LTM – CNRS**
dans l'**École Doctorale : Électronique, Électrotechnique,
Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Étude et développement d'une méthode de recherche des sources de contamination chimique des pompes à vide équipant les lithographes EUV

Thèse soutenue publiquement le **11 juillet 2013**,
devant le jury composé de :

M. Laïfa BOUFENDI

Professeur à Polytech Orléans - Université d'Orléans, Rapporteur

M. François GAILLARD

Directeur de Recherche au CNRS IRCELYON, Rapporteur

Mme Ioana NUTA

Chargée de Recherche CNRS SIMAP Grenoble, Président

Mme Agnes ROUSSY

Maître de conférences à l'École des Mines de Saint-Etienne, Membre

M. Olivier DOCLOT

Ingénieur chez ST Microelectronics, Membre

M. René-Louis INGLEBERT

Professeur à Polytech Grenoble – Université de Grenoble, Membre



Remerciement

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein d'adixen Vacuum Products (aVP), à Annecy, et au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), laboratoire CNRS, implanté sur le site du CEA de Grenoble. Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet S.P.A.M., projet ITN financé par le programme Pierre et Marie Curie de la Communauté Européenne.

Je remercie très sincèrement mon Directeur de thèse, Monsieur René-Louis Inglebert, pour m'avoir guidé tout au long de mon travail, grâce à son expérience scientifique et technique ainsi qu'à ses conseils précieux et sa disponibilité malgré son emploi du temps chargé.

Je remercie aussi Monsieur Bernard Pelissier pour l'accueil au LTM et pour m'avoir aidé et formé pour la partie XPS, pour sa disponibilité et pour m'avoir orienté efficacement quand j'en avais besoin. Je le remercie aussi pour sa participation au jury de thèse.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Hervé Fontaine du LETI – CEA pour son aide dans les analyses de chromatographie en phase gazeuse.

Je remercie Madame Ioana Nuta pour avoir accepté de présider le jury de thèse. J'exprime aussi mes plus vifs remerciements à Messieurs Laïfa Boufendi et François Gaillard pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je suis également reconnaissant envers Madame Agnes Roussy et Monsieur Olivier Doclot pour leur participation au jury de thèse.

Un remerciement particulier à Madame Catherine Le Guet pour l'aide précieuse qu'elle m'a apporté tout au long de ma thèse par son expérience et ses conseils.

Je remercie l'ensemble du groupe R&D d'aVP pour m'avoir accueilli et aidé et notamment Monsieur Jean-François Guilbert, Monsieur Romain Criado et Monsieur Christian Savry, Madame Cindy Thovex et Monsieur Sylvain Combet pour avoir activement participé à la mise en place du dispositif expérimental.

Je tiens à remercier aussi Monsieur Michel Puech pour sa disponibilité et son aide dans le développement du procédé de nettoyage « in vitro ».

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à Monsieur Rainer Mathes pour avoir guidé mon travail au sein d'aVP et pour sa participation au jury de thèse.

Résumé

Ce travail présente l'étude d'une méthode de recherche utilisable en milieu industriel des sources de contamination chimique des pompes à vide équipant les lithographes EUV. Ce travail porte sur la problématique d'une éventuelle contamination carbonée introduite par le système de pompage et, notamment, par la turbine et le stator.

A partir d'une caractérisation détaillée par chromatographie et spectroscopie de photoémission de la contamination résiduelle issue du procédé de production, une procédure d'analyse par spectrométrie de masse en phase gazeuse (RGA) utilisable en milieu industriel a été mise en œuvre. En particulier, la possibilité de varier la température de l'échantillon pendant la mesure permet de caractériser la contamination carbonée résiduelle en étudiant les procédés physico-chimiques qui en sont à l'origine.

Après avoir démontré l'efficacité du nettoyage final à éliminer les résidus des huiles de coup et avoir identifié la contamination organique résiduelle comme résidu du seul procédé de nettoyage industriel, une copie « in vitro » de ce nettoyage a été développée : cela a permis de mieux le caractériser en étudiant l'impact de plusieurs paramètres.

L'influence de la concentration de lessive et de la procédure de séchage sur la contamination carbonée résiduelle a ainsi été étudiée. Une analyse de la contamination en phase gazeuse (RGA et TD-GCMS) ainsi qu'une caractérisation XPS de la surface des échantillons ont été faites. L'analyse de l'ensemble de ces résultats a permis d'établir un lien direct entre la concentration de lessive utilisée et la contamination organique résiduelle. De plus, l'importance d'un séchage à haute température a été démontrée en mettant en évidence la présence de plusieurs facteurs qui contribuent à la contamination résiduelle.

Abstract

This work presents the study of a research method of the contamination sources of EUVL turbo molecular pumps, suitable for the industrial environment. This study deals with the problem of a possible carbon contamination due to the pumping system and in particular to the rotor and the stator.

After a detailed characterisation of the production process residual contamination by TD-GCMS/FID and XPS, a RGA procedure suitable for industrial environment has been developed. The possibility to change the sample temperature during the measure lets to characterise the residual carbon contamination by investigating its primal physic-chemical phenomena.

The identification of the whole production process residual contamination demonstrates the efficacy of the industrial cleaning step to clean lubricants residuals. In order to better characterise the cleaning step residual contamination, we developed an “in vitro” copy of the industrial cleaning step.

Thanks to the temperature variable RGA analysis of the residual contamination, we could point out several contributions to carbon contamination and we could connect these contributions to different cleaning parameters.

Detergent concentration as well as different drying procedure impact on residual carbon contamination has been studied. RGA and TD-GCMS/FID analysis as well as XPS surface characterization have been performed. These analyses show a direct connection between the detergent concentration used in the cleaning step and the residual carbon contamination. Furthermore, the importance of a high temperature drying step has been demonstrated.

Introduction générale.....	12
1. Chapitre 1	15
1.1 Contexte.....	15
1.2 Contamination	19
1.2.1 Introduction aux phénomènes d'adsorption et désorption	20
1.2.1.1 Sorption.....	20
1.2.1.2 Désorption.....	24
1.2.1.3 Dégazage.....	27
1.2.2 Influence de la température sur le taux de dégazage.....	29
1.2.3 Travaux expérimentaux existants.....	32
2. Chapitre 2 : Instrumentation et protocoles expérimentaux	36
2.1 La spectrométrie de masse.....	36
2.1.1 Principe de la spectrométrie de masse (RGA)	36
2.1.2 Description du dispositif expérimental et qualification du banc de mesure RGA 43	
2.1.3 Procédure de mesure RGA	51
2.2 La chromatographie en phase gazeuse : TD-GCMS/FID.....	56
2.3 La spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS).....	58
2.4 Présentation des pompes turbo moléculaires ATHM.....	66
2.4.1 Éléments d'une pompe ATHM	66
2.4.2 Principe d'asservissement d'une pompe ATHM	69
2.4.3 Principe de pompage turbomoléculaire hybride.....	69
2.5 Description de la chaîne de production des turbines et des stators des pompes turbo moléculaires hybrides.....	71
2.5.1 Description du nettoyage « in vitro »	73
3. Chapitre 3 : Résultats expérimentaux.....	77
3.1 Analyse préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M.....	77
3.1.1 Étapes du procédé de production des turbines des pompes turbo moléculaires.....	78
3.1.2 Échantillons.....	78
3.1.3 Analyse TD-GCMS préliminaire.	79

3.1.3.1	Résultats de l'analyse TD-GCMS préliminaire.	79
3.1.3.2	Spectres de masse des composés organiques résidus du nettoyage, d'après la base des données du NIST.....	82
3.1.3.3	Conclusions de l'analyse TD-GCMS préliminaire.	85
3.1.4	Analyse XPS préliminaire.	85
3.1.4.1	Résultats de l'analyse XPS préliminaire.	86
3.1.4.2	Conclusions de l'analyse XPS préliminaire.....	88
3.1.5	Conclusions globales de l'analyse préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M.	91
3.2	Étude de la contamination résiduelle après le procédé de nettoyage des pièces en aluminium de pompe ATH 2303 M.	92
3.2.1	Caractérisation préliminaire du spectre de masse d'un échantillon après nettoyage	94
3.2.2	Étude du dégazage de la contamination résiduelle en fonction de la variation de la température de la surface de l'échantillon.....	98
3.2.3	Caractérisation du procédé de nettoyage « in vitro »	109
3.2.3.1	Validation du procédé de nettoyage « in vitro » (comparaison du nettoyage industriel et nettoyage « in vitro »)	110
3.2.3.2	Étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage	114
3.2.3.3	Étude de la contamination résiduelle en fonction de la procédure de séchage (comparaison du séchage à l'air chaud et séchage à l'N ₂ à température ambiante)... ..	127
3.2.4	Conclusions globales de l'étude de la contamination résiduelle après le procédé de nettoyage des pièces en aluminium de pompe ATH 2303 M.....	135
4.	Chapitre 4 : Conclusions	138
	Annexe 1 : Résultats de l'analyse TD-GCMS préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M.....	141
	Annexe 2 : Résultats de l'analyse XPS préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M	143
	Annexe 3 : Analyse FTIR des huiles de coupe Hot Cut 795S3 et Cut Max 05M.....	153
	Annexe 4 : Résultats de l'analyse TD-GCMS pour l'étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage	155
	Annexe 5 : Résultats de l'analyse XPS pour l'étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage	157

Annexe 6 : Résultats de l'analyse RGA pour l'étude de la contamination résiduelle en fonction de la procédure de séchage (comparaison du séchage à l'air chaud et séchage à l' N_2 à température ambiante).....	159
Bibliographie	163

Introduction générale

En microélectronique, l'accroissement de la densité d'intégration des circuits intégrés demande un effort constant pour développer des nouvelles solutions capables de satisfaire ce besoin. Un des procédés de la fabrication les plus intéressés par cet effort est la lithographie, responsable de la définition des motifs sur la puce. Pour pouvoir accroître la densité d'intégration sur les puces, il faut donc réduire les dimensions caractéristiques des motifs. Les procédés de lithographie actuellement utilisés de manière industrielle ont été poussés dans leur performance ultime et il est nécessaire de trouver d'autres techniques. Une des solutions les plus prometteuses semble être la lithographie à ultraviolet extrême (EUVL).

Le travail présenté a été réalisé dans le cadre du projet S.P.A.M. (Surface Physics for Advanced Manufacturing), projet ITN financé par le programme Pierre et Marie Curie de la Communauté Européenne. Ce programme a rassemblé : ASML Netherlands B. V., adixen Vacuum Products (aVP), Carl Zeiss SMT AG, Interuniversitair Micro-Electronica Centrum VZM, National Center for Scientific Research Demokritos, Universitaet Stuttgart, Lavision GmbH, Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek – TNO, Technische Universiteit Delft, Wageningen Universiteit, Julius-Maximilians Universitaet Wuerzburg et Universiteit Twente pour contribuer à l'étude et développement de la lithographie à ultraviolet extrême. Mon contrat de thèse a été financé par ce programme visé une bourse CIFRE au sein d'aVP.

La lithographie EUV nécessite des conditions de travail à basse pression et notamment les concentrations critiques pour les hydrocarbures et l'eau sont très basses. En effet, l'optique du système EUVL est particulièrement sensible à l'eau et aux hydrocarbures, dont la présence en réduit sensiblement les performances ainsi que la durée de vie. Un pompage turbo moléculaire est donc nécessaire pour atteindre de telles pressions. De plus, toutes les parties du dispositif, le pompage lui-même, doivent satisfaire des conditions de propreté très sévères.

Notre travail porte sur la problématique d'une éventuelle contamination carbonée introduite par le système de pompage dans les dispositifs EUVL. Nous avons mis au point et expérimenté une analyse de la contamination pour étudier la contamination carbonée résiduelle issue du procédé de production des pompes turbo moléculaires, en utilisant une technique de spectrométrie de masse en phase gazeuse (RGA), utilisable en milieu industriel. Notre étude est focalisée sur les parties de la pompe en contact direct avec la chambre à vide, c'est-à-dire la turbine et le stator.

La spectrométrie de masse est une technique assez répandue pour caractériser le dégazage résiduel d'un échantillon. Néanmoins, ces procédures se limitent le plus souvent à la mesure du dégazage global ou, à la limite, à la mesure du dégazage caractéristique des hydrocarbures pour les masses supérieures à 45 a.m.u.

Avec notre étude, nous nous proposons d'utiliser la spectrométrie de masse pour caractériser le procédé de production des pompes turbo moléculaire par rapport à la contamination carbonée résiduelle. Nous voulons étudier les procédés physico-chimiques à l'origine de la contamination résiduelle pour pouvoir développer des stratégies de nettoyage plus efficaces et adaptées aux standards imposés par la lithographie EUV.

Le premier chapitre introduit le contexte dans lequel s'insère notre étude, en particulier la lithographie à ultraviolet extrême, en mettant en évidence les contraintes liées à la contamination carbonée. Après avoir présenté la théorie du dégazage et des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à l'interface gaz-solide, nous focaliserons notre attention sur la littérature existante pour l'essentiel consacrée au dégazage des surfaces métalliques.

La première partie du deuxième chapitre est dédiée aux techniques de caractérisation physico-chimique utilisées dans cette étude : la spectrométrie de masse en phase gazeuse (RGA), la chromatographie en phase gazeuse (TD-GCMS/FID) et la spectroscopie de photoémission (XPS). Nous présenterons en détail la spectrométrie de masse ainsi que le banc de mesure que nous avons développé, le processus de qualification et la procédure de mesure adoptée. Ensuite, nous présenterons rapidement la chromatographie en phase gazeuse, utilisée dans notre travail comme support aux mesures RGA. Pour l'XPS, nous montrerons le principe de la technique et notamment les aspects les plus importants liés à l'analyse angulaire parallèle, un type d'analyse innovante pour la caractérisation des surfaces suivant leur profondeur.

La deuxième partie du deuxième chapitre présente une pompe turbo moléculaire à paliers magnétique (série ATHM) développée par aVP, les différents constituants et son principe de fonctionnement. Enfin, nous présenterons la chaîne de production des turbines et des staturs chez aVP et le nettoyage « in vitro » développé dans ce travail pour mieux caractériser le nettoyage industriel utilisé.

Le troisième et dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux. Dans la première partie, nous utiliserons les résultats de l'analyse préliminaire par TD-GCMS/FID de la contamination résiduelle d'une turbine de pompe ATH 2303 M issue du procédé de production pour caractériser les spectres obtenus par RGA. Ensuite, nous corrélons ces résultats avec ceux d'analyses XPS.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous analyserons d'abord les espèces caractéristiques du dégazage issues de la contamination résiduelle en fonction de la température de l'échantillon. Enfin, nous caractériserons le procédé de nettoyage « in vitro ». Pour cela, nous le comparerons tout d'abord au procédé industriel. Dans un deuxième temps, nous étudierons les caractéristiques liées à la contamination résiduelle, en fonction de la concentration de la lessive utilisée et de la procédure de séchage des pièces.

L'accroissement du nombre de transistors par puce a été possible grâce à leur miniaturisation et à l'utilisation de nouveaux matériaux plus performants. La réduction de la taille caractéristique des structures offre plusieurs avantages :

- Les transistors sont plus rapides ce qui augmente leur performances ;
- Les dissipations sont plus faibles ce qui diminue la consommation électrique ;
- La taille des puces plus petite permet l'optimisation de l'espace.

Le processus responsable de la définition des motifs sur le cristal de semi-conducteur est la lithographie. La technique utilisée jusqu'à maintenant est la lithographie à projection optique ou photolithographie. Néanmoins, la fabrication des masques pour la photolithographie classique n'est plus adaptée pour les produits de dernière génération, caractérisés par des structures inférieures à 22 nm.

En effet, la résolution de la photolithographie, c'est-à-dire la dimension caractéristique minimale que l'on peut atteindre, est déterminée (critère de Rayleigh) par la longueur d'onde de la radiation utilisée (λ), par l'ouverture numérique (NA) de l'optique de projection et par les propriétés du processus de photolithographie (k_1 ; ce paramètre dépend tout à la fois de la résine et du milieu traversé) :

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA}. \quad [2]$$

Les limites pratiques pour l'ouverture numérique sont $NA = 0.93$, pour la lithographie à l'air, et $NA = 1.3$, pour la lithographie à immersion (eau). Le coefficient k_1 est aussi limité : sa limite physique est de 0.25. La lithographie optique conventionnelle, qui utilise une radiation UV à 193 nm (laser ArF), arrive donc à atteindre une dimension caractéristique de 32 nm, à proximité de la limite de résolution optique, pour une exposition simple à immersion. Grâce à des techniques d'exposition multiple, il est possible d'atteindre la limite de 22 nm (exposition double), qui représente la limite technologique actuelle en production. Pour pouvoir descendre en dessous du seuil de 22 nm il est donc nécessaire de trouver d'autres solutions techniques.

Pour évaluer une technique lithographique il faut prendre en compte deux aspects différents : les performances techniques et le coût. Au niveau technique, la caractéristique la plus importante est la résolution. Pour le coût, un rôle fondamental est joué par le flux de production, ou « throughput » en anglais.

Plusieurs techniques ont été développées pour améliorer la résolution. Ces méthodes sont caractérisées par quatre paramètres :

- La méthode de définition du motif (« imaging »). Il y a trois techniques : l'écriture directe (electron-beam), l'impression par projection (lithographie classique), l'impression par contact (Nanoimprint) ;
- Le moyen de transmission du motif. Notamment, les technologies de transmission utilisent les photons, les électrons ou le contact physique ;
- Le mécanisme de contraste (masques physiques, modulation de la source, déflexion du faisceau) ;
- Le canal de transmission : monocanal ou multicanal (dans le cas de la lithographie électronique).

L'Electron Beam Direct Write lithography ou le Nanoimprint, offrent une résolution en deçà du seuil de 32 nm (≤ 10 nm). Malgré la possibilité d'atteindre de résolutions si bonnes, ces technologies montrent des limites pour leur utilisation dans un milieu industriel (comme par exemple un flux de production trop bas pour l'électron-beam). Au contraire, l'EUVL unit une résolution également bonne (≤ 10 nm) à un flux de production satisfaisant. De plus, la lithographie par photons peut compter sur une grande expertise, étant la technique de production de masse actuelle.

La lithographie EUV est donc la solution la plus prometteuse, choisie par la société ASML, pour la gravure inférieure à 32 nm (figure 1.2 ci-dessous).

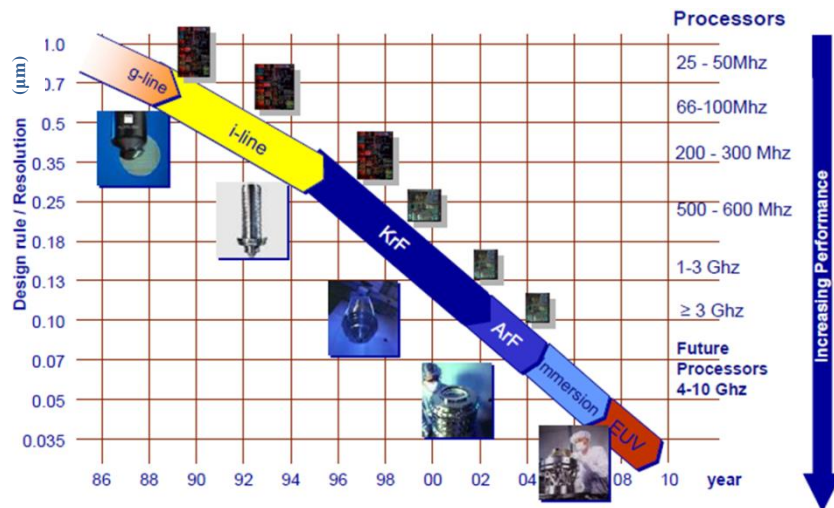


Figure 1.2 : graphique de l'évolution des systèmes lithographiques par rapport aux besoins de l'industrie du semi-conducteurs [2]. Les longueurs d'onde caractéristiques des différentes sources sont : 435.8 nm (g-line), 365.4 nm (i-line), 248 nm (KrF), 193 nm (ArF) et 13.5 nm (EUV).

Pour transmettre de motifs de dimensions si petites, cette technologie utilise un rayonnement UV d'une longueur d'ondes de 13.5 nm (ultraviolet extrême). Ce type de radiation pose deux problèmes de fonctionnement par rapport à l'utilisation de la radiation à 193 nm dans les systèmes conventionnels :

- La radiation EUV est absorbée très facilement en particulier par les gaz.

D'abord, l'optique réfractive conventionnelle en transmission, constitué d'objectifs, doit être remplacée par une optique réflective, utilisant des miroirs multicouche. Il s'agit de structures multicouches en MoSi qui garantissent une bonne réflectivité pour la longueur d'onde de 13.5 nm. Ces miroirs sont très coûteux et très sensibles à la température (la température doit être maintenue inférieure à 40 °C).

De plus, le système doit être protégé contre une contamination par des particules qui peuvent créer des défauts dans la transmission du motif sur le wafer. Les pellicules actuellement utilisées pour protéger des particules les masques ne sont pas utilisables pour l'EUVL.

Enfin, tout le système optique doit être placé sous vide pour éviter l'absorption des rayons EUV par le gaz.

- Elle est aussi énergétique que des rayons X doux.

L'énergie des photons (92 eV) est assez intense pour casser les liaisons moléculaires des composés normalement présents dans le gaz résiduel d'un système conventionnel : les hydrocarbures et l'eau, ce qui pose des problèmes pour l'optique du système EUVL (voir la figure 1.3 ci-dessous).

Pour les hydrocarbures, la rupture des molécules suite à l'interaction avec la radiation EUV provoque un dépôt de carbone sur la couche de silicium superficielle des miroirs. Ce phénomène réduit la réflectivité des miroirs : une couche de carbone de 1 nm cause une réduction de 1% de la réflectivité.

L'interaction entre les molécules d'eau et la radiation EUV libère les atomes d'oxygène qui ensuite oxydent la surface des miroirs en réduisant ainsi leur réflectivité. Une couche d'oxyde épaisse 0.3 nm cause une réduction de réflectivité de 1%. Si une couche de carbone peut être éliminée grâce à des procédures de nettoyage dédiées, qui sont néanmoins très coûteuses et induisent une perte de temps, le processus d'oxydation des miroirs n'est pas réversible. Pour éviter ces problèmes il faut garder les pressions partielles des hydrocarbures et de l'eau dans le dispositif EUVL très basses, respectivement en-dessous 1E-9 mbar et 1E-7 mbar.

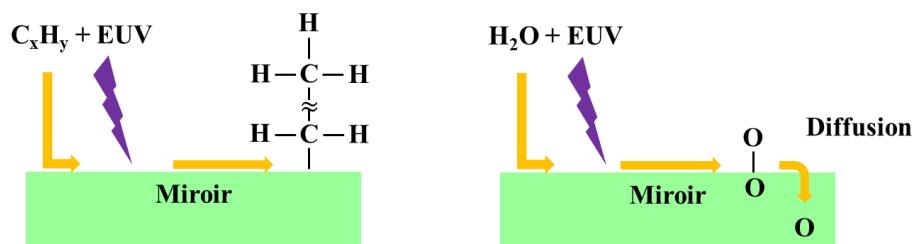


Figure 1.3 : schéma des phénomènes liés à l'interaction des photons EUV avec les molécules d'hydrocarbures et d'eau [2].

Un résumé des principales contraintes de la technologie EUV par rapport à la lithographie conventionnelle est présenté dans la figure 1.4 ci-dessous :

	DUV 248 nm	ArF 193 nm	EUV 13.5 nm
Optics	quartz	special quartz	complex mirrors
Gas-phase		nitrogen	vacuum
Forbidden materials	some	many	almost all
Hydro-carbons		easily solved	extreme demands
Oxygen			Destructive for optics
Pellicle		solved	impossible

Figure 1.4 : tableau de résumé de principales contraintes de la technologie EUV par rapport aux systèmes lithographiques précédents [2].

L'un des challenges dans ce domaine est donc le contrôle de la contamination car l'optique utilisée est très sensible aux différents types de contamination :

- Contamination par les particules jusqu'à une taille de 30 nm,
- Croissance d'une couche d'hydrocarbure sur la surface (nécessité de garder la pression partielle associée aux $C_xH_y < 1E-9$ mbar) ;
- Oxydation des surfaces par la présence de traces d'eau (nécessité de garder la pression partielle associée à l' $H_2O < 1E-7$ mbar).

Dans les dispositifs conventionnels, on satisfait les conditions de propreté demandées grâce à l'étuvage du dispositif complet, ce qui permet d'atteindre des pressions de travail très basses, $\leq 1E-9$ mbar (Ultra High Vacuum, UHV). Néanmoins, la complexité des dispositifs d'EUVL actuels (présence de l'électronique, de l'optique, besoin de stabilité thermique, etc.) ne permet pas d'étuver le système complet pour atteindre les niveaux de propreté demandés. L'ultravide traditionnel (UHV) n'est donc pas une solution. Pour la lithographie EUV, un environnement d'Ultra Clean Vacuum (UCV) est nécessaire pour éviter la réduction de la durée de vie des installations. L'UCV est caractérisé par une pression de travail relativement élevée de $1E-3$ à 1 mbar, combinée avec une pression partielle très basse pour les sources de contamination critiques, obtenue sans l'étuvage du dispositif.

Compte-tenu qu'un nettoyage in-situ n'est pas envisageable, ces contraintes sont donc à respecter pour chaque composant en contact direct avec la chambre à vide avant l'assemblage, y compris le système de pompage.

Pour plus de détails, nous renvoyons à la bibliographie ([2] et [3]).

1.2 Contamination

Pour contamination on entend toutes les impuretés ou les matériaux non souhaités qui dégradent les performances ou la fiabilité d'un produit ([4]).

Néanmoins, il existe plusieurs définitions de la contamination. Certaines d'entre elles prennent aussi en compte la présence de sources d'énergie non souhaitées, comme, par exemple, les champs électromagnétiques, les vibrations, etc., qui ne font pas l'objet de notre étude.

La notion de contamination n'est pas absolue. Un produit « propre » n'implique pas que la quantité totale de contaminants présents sur le produit ne soit pas détectable, mais plutôt que le niveau de contamination soit plus bas qu'un certain seuil prédéfini. Le seuil de contamination considéré acceptable est défini selon l'impact que les impuretés et les matériaux étrangers ont sur les performances du produit final ; ce seuil varie donc en fonction du contaminant, du type de produit et de son application.

Selon la définition de la contamination donnée ci-dessus, il existe deux types de contaminants :

- Particules : il s'agit d'une agglomération stable ou quasi stable des molécules avec une dimension totale dans la gamme de 2 nm à 1 mm. Dans ce groupe de contaminants rentrent aussi les particules aérosols : il s'agit de particules suspendues dans l'atmosphère ou dans un gaz, caractérisées par une vitesse basse.
- Contaminants moléculaires : il s'agit de chaque contaminant qui ne rentre pas dans la définition précédente, comme par exemple un atome ou une molécule. Ces contaminants se condensent souvent sur la surface comme couches.

Dans l'étude présentée, nous analyserons seulement la contamination associée aux contaminants moléculaires.

1.2.1 Introduction aux phénomènes d'adsorption et désorption

Dans les paragraphes qui suivent, nous décrirons les procédés physico-chimiques qui interviennent lors d'une contamination moléculaire : la sorption et la désorption. Nous focaliserons notre attention surtout sur les phénomènes de désorption et, notamment, sur le rôle joué par la température dans ce procédé.

1.2.1.1 Sorption

Les phénomènes de sorption représentent les interactions entre la surface d'un solide et des atomes ou des molécules dans la phase gazeuse. Parmi ces phénomènes on distingue deux types : l'adsorption et l'absorption.

Le terme adsorption fait référence aux mécanismes par lesquels les molécules d'un gaz sont attirées et ensuite retenues par la surface d'un solide. Les procédés d'adsorption se différencient en fonction de la nature de l'interaction attractive exercée par la surface sur les molécules du gaz. Selon la nature chimique ou physique des liaisons qui s'établissent à la surface, le procédé d'adsorption amène à la création d'une couche superficielle monoatomique (chimisorption) ou de plusieurs couches (physisorption) des molécules de l'espèce adsorbée.

Au contraire, le terme absorption indique le procédé selon lequel les molécules du gaz adsorbées ne demeurent pas sur la surface en créant une couche superficielle, mais pénètrent dans la surface et sont diffusées dans le volume du solide.

Dans la suite nous présenterons les principes du procédé d'adsorption, en renvoyant à la bibliographie ([5], [6], [7], [8], [9], [10] et [11]) pour plus de détails sur ce phénomène ainsi que sur le procédé d'absorption.

Adsorption.

Un phénomène d'adsorption est un procédé selon lequel une molécule est attirée vers la surface d'un solide par une force normale à la surface jusqu'à une position d'équilibre. Cette position correspond à la valeur minimale de l'énergie potentielle du système surface-molécule, valeur mesurée par la chaleur d'adsorption, H_{ads} .

Physisorption. Quand le procédé d'adsorption est uniquement contrôlé par une interaction de type Van der Waals, on parle de physisorption. Il s'agit d'une interaction exothermique caractérisée par une faible chaleur d'adsorption (figure 1.5 a)). La physisorption est caractérisée par une faible énergie de liaison, $E_B \sim 10 \text{ meV}$, et par une grande distance d'équilibre entre la molécule et la surface, de 3 \AA à 10 \AA , qui permet à la molécule adsorbée d'avoir une grande mobilité parallèlement à celle-ci. Dans la physisorption, l'énergie de désorption E_{des} , c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir au système pour que la particule préalablement adsorbée quitte la surface (voir dans le paragraphe suivant), est égale à la chaleur d'adsorption, H_{ads} .

Il faut noter que les gaz inertes peuvent être seulement physisorbés et sont donc liés à une surface seulement par des liaisons faibles.

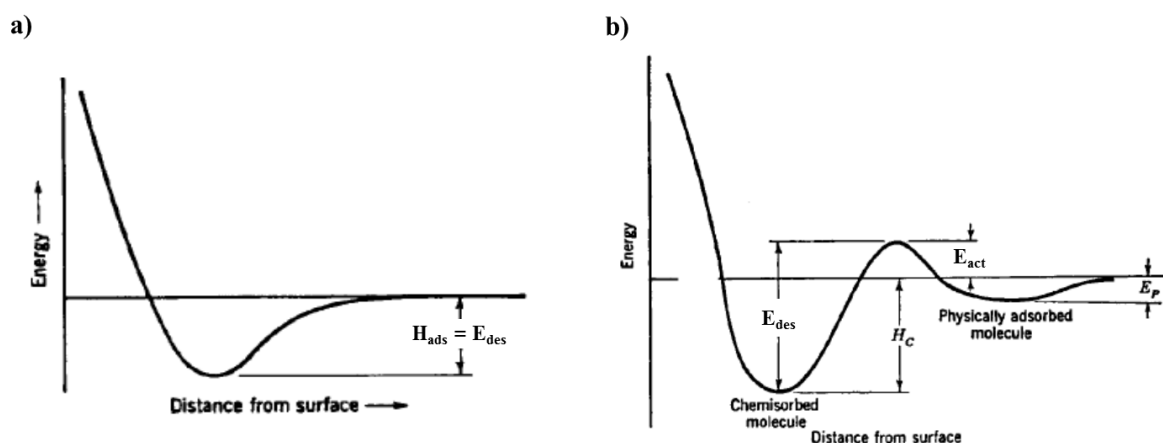


Figure 1.5 : diagramme de l'énergie potentielle caractéristique d'un procédé de physisorption, a), et d'un procédé de chimisorption activée, b) ([7]).

Chimisorption. Ce procédé est similaire à la formation d'une liaison covalente avec superposition des orbitales électroniques. La chimisorption est caractérisée par une grande énergie de liaison, $E_B \sim 10 \text{ eV}$, et une courte distance d'équilibre, en générale de 1 à 3 \AA .

Le procédé de chimisorption n'a pas toujours lieu directement à partir de la phase gazeuse. Généralement, les particules sont d'abord physisorbées et ensuite, si on fournit à la particule une certaine quantité d'énergie, appelée énergie d'activation E_{act} , elles chimisorbes sur la surface. Ce mécanisme est connu sous le nom de chimisorption activée, dont le diagramme de l'énergie potentielle caractéristique est présenté dans la figure 1.5 b). L'énergie de désorption correspondant est ainsi donnée par la somme de la chaleur de chimisorption (H_C) et de l'énergie d'activation : $E_{des} = H_C + E_{act}$. Les phénomènes de chimisorption moléculaire sont généralement exothermiques.

Sous certaines conditions, la nouvelle organisation des couches électroniques peut conduire à la dissociation de la molécule et à la formation de nouvelles espèces adsorbées ; c'est ce que l'on appelle la chimisorption dissociative. Le diagramme de l'énergie potentielle pour la chimisorption dissociative peut être décrit qualitativement à partir du potentiel de physisorption de la molécule et de celui de la chimisorption des atomes qui la composent. En s'approchant de la surface, la molécule est d'abord physisorbée. Ensuite, si la surface possède une énergie interne suffisante à apporter à la molécule pour surmonter l'énergie d'activation, la molécule est dissociée et ses atomes chimisorbés sur la surface.

Le phénomène de chimisorption dissociative peut être soit endothermique soit exothermique, comme montré dans les diagrammes d'énergie potentielle pour une molécule diatomique (figure 1.6).

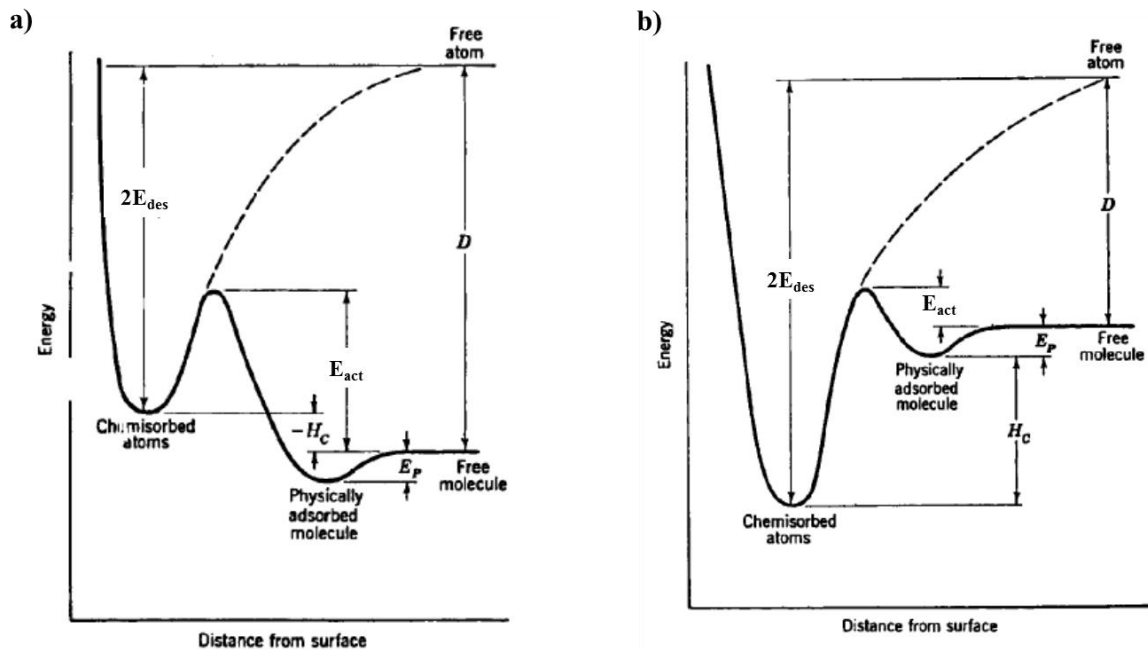


Figure 1.6 : diagramme de l'énergie potentielle caractéristique d'un processus de chimisorption dissociative endothermique, a), et d'un processus de chimisorption dissociative exothermique, b) pour une molécule diatomique ([7]).

Si l'énergie de dissociation de la molécule D est plus grande que l'énergie de désorption des deux atomes, $2E_{des}$, le processus est endothermique. Le gain d'énergie qui dérive de la chimisorption de chaque atome n'est pas suffisant pour compenser la dissociation de la molécule initiale. Sans une source d'énergie extérieure, la chimisorption n'a pas lieu et la molécule est seulement physisorbée (figure 1.6 a)) ou chimisorbée sans dissociation. Au contraire, si l'énergie nécessaire de dissociation est faible, $D < 2E_{des}$, la réaction est exothermique (figure 1.6 b)). Dans ce cas, l'énergie interne du système est suffisante pour compenser l'énergie nécessaire à la dissociation de la molécule initiale.

Cinétique d'adsorption.

Dans les paragraphes précédents, nous avons considéré les détails microscopiques du procédé d'adsorption d'un atome ou d'une molécule dans un système à l'équilibre thermique. Néanmoins, pour décrire un système réel il faut recourir à une description cinétique basée sur la définition phénoménologique du concept du taux d'adsorption et désorption. La description des taux d'adsorption et de désorption demande de considérer les conditions de non équilibre liées à la cinétique d'adsorption, c'est-à-dire d'utiliser une approche thermodynamique qui décrit les interactions entre les espèces adsorbées et la phase gazeuse. Pour plus des détails nous renvoyons à la bibliographie ([5], [6], [10], [13] et [14]).

Le taux d'adsorption est défini comme le nombre des particules adsorbées par unité de temps et de surface :

$$q_{ads} = s \frac{dN}{dt}. \quad [10]$$

Dans cette formule, s représente le coefficient de collage (qui dépend du recouvrement) et dN/dt est le taux à lequel les particules arrivent sur la surface par unité de temps et de surface. En particulier, en appelant m la masse des particules libres, P la pression du gaz au-dessus de la surface et k la constante de Boltzman :

$$\frac{dN}{dt} \propto \frac{P}{\sqrt{mkT}}. \quad [10]$$

En définissant le recouvrement θ de la surface comme le nombre de particules adsorbées dans l'unité de surface :

$$\theta = \int q_{ads} dt, \quad [10]$$

on peut déterminer le coefficient de collage s :

$$s(\theta) \propto \frac{1}{P} \sqrt{mkT} \frac{d\theta}{dt}. \quad [10]$$

Plusieurs facteurs du procédé d'adsorption microscopique affectent le coefficient de collage :

- Dans le cas d'adsorption activée, l'énergie des particules doit surmonter une barrière d'activation E_{act} pour que l'adsorption puisse avoir lieu. Le coefficient de collage doit donc inclure le facteur de Boltzman : $s(\theta) = \exp(-E_{act}/kT)$;
- Le potentiel d'adsorption varie localement avec la structure atomique de la surface (facteur stérique, mobilité sur la surface, site d'impact) ;
- Excitations du substrat, comme par exemple la génération de phonons de surface ou de plasmons, à cause de l'énergie des particules incidentes ;
- La disponibilité de sites pour accueillir les particules adsorbées.

On peut donc décrire le coefficient de collage comme :

$$s(\theta) = \sigma f(\theta) \exp(-E_{act}/kT). \quad [10]$$

Dans la formule ci-dessus, σ représente le facteur de condensation, qui prend en compte les effets liés à la structure de la surface et au transfert d'énergie par les particules, et $f(\theta)$ est le facteur d'occupation, qui décrit la probabilité de trouver un site d'adsorption disponible et qui varie en fonction inverse de θ .

Expérimentalement, on observe souvent une dépendance exponentielle du coefficient de collage en fonction de la couverture θ :

$$s(\theta) \propto \exp(-\alpha\theta/kT). \quad [10]$$

Celui est dû au fait que la barrière d'activation E_{act} dépend de la couverture de la surface :

$$E_{act} = E_0 + \alpha\theta. \quad [10]$$

1.2.1.2 Désorption

La désorption est le phénomène d'émission d'un gaz précédemment adsorbé ou absorbé par la surface d'un solide. La génération de gaz par désorption prend généralement le nom de dégazage (ou « outgassing », en anglais). Le procédé de désorption est affecté par plusieurs paramètres, comme, par exemple, la pression, la température et le type de surface. La pression au voisinage d'une surface joue un rôle principal dans le phénomène de désorption. En fait, pour qu'un phénomène de désorption se produise, il faut que la valeur de la pression du gaz descende au-dessous de la valeur d'équilibre (pression de saturation, P_V).

En tant que phénomène globalement endothermique, le procédé de désorption est affecté aussi par la température : une augmentation de la température de la surface accélère donc le procédé de désorption.

Ensuite, les phénomènes de désorption sont liés aux surfaces physiques, c'est-à-dire les surfaces réelles qui doivent être prises en compte pour étudier ce type de phénomènes. C'est pour cette raison que le phénomène de désorption est lié à l'historique des traitements subis par la surface étudiée.

Il faut ensuite prendre en compte aussi la source du gaz. Si le gaz émis a été préalablement adsorbé, alors le seul facteur qu'il faut prendre en compte est l'étendue de la surface, mais si le gaz a été absorbé, c'est aussi le volume du solide qui affecte le taux de désorption.

Dans une enceinte étanche, comme dans le cas d'une chambre à vide, lorsque la pression descend en-dessous de la pression d'équilibre, plusieurs phénomènes déterminent la génération de gaz à partir de la surface, comme montré schématiquement dans la figure 1.7 ci-dessous. Notamment, la désorption de gaz est donnée par la contribution de plusieurs phénomènes : l'évaporation, la désorption, la diffusion et la perméation. Chaque phénomène est présenté plus en détail de suite, en renvoyant à la bibliographie ([7], [8], [9], [11], [12], [13], [14] et [15]) pour un développement ultérieur.

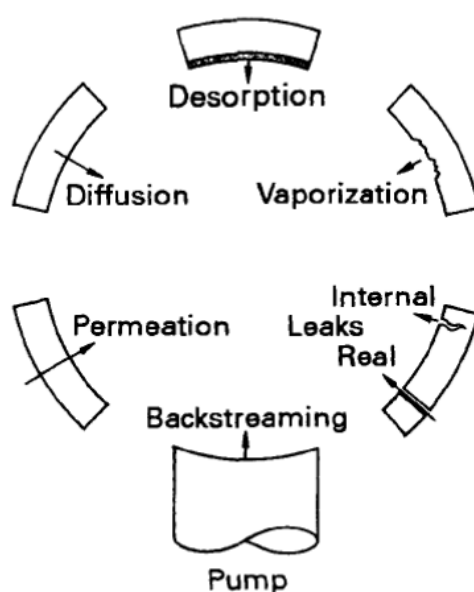


Figure 1.7 : schéma des principaux phénomènes qui ont lieu dans une chambre à vide lors que la pression descende au-dessous de la valeur d'équilibre. Évaporation, désorption, diffusion et perméation sont les phénomènes associés à l'émission du gaz depuis une surface ([12]).

Évaporation. L'évaporation est la transition de la phase liquide ou solide (dans ce cas on parle de sublimation) à la phase gazeuse. À l'équilibre dynamique, le taux d'évaporation des molécules qui quittent la surface du liquide ou solide est égal au taux de condensation des molécules qui se fixent sur la surface et les deux phénomènes se compensent. En général, le taux de désorption associé à l'évaporation dépend de la température de la surface T , de la pression de saturation P_v (c'est-à-dire la pression de vapeur sur la surface à l'équilibre dynamique), de la superficie A de la surface et du poids moléculaire M :

$$q_{vap} \propto AP_v/(MT)^{1/2}. \quad [12]$$

Désorption. La désorption est l'émission du gaz précédemment adsorbé sur une surface par stimulation, généralement thermique (il existe aussi une désorption stimulée par collision entre la surface et des particules ou des photons assez énergétiques).

Le taux de désorption thermique est une fonction de l'énergie de liaison moléculaire, de la température et du recouvrement de la surface. Les molécules liées à la surface par les forces de Van der Waals (physisorption) ne nécessitent pas une énergie thermique importante et elles sont vite éliminées de la surface du solide généralement à température ambiante. Au contraire, les particules chimisorbées sont liées à la surface avec des énergies de liaison très hautes, de l'ordre de 10 eV. Sans l'aide d'une énergie externe (température élevée), ces molécules ne vont désorber de la surface que très lentement.

Diffusion. Quand il y a une différence de pression de l'espèce absorbée entre deux surfaces en regard d'un solide, il existe alors un gradient de concentration dans le volume du solide. Les atomes, ou molécules, qui arrivent à la surface exposée à la pression la plus faible peuvent ensuite désorber.

La diffusion d'une espèce vers la surface d'un solide, décrite par la loi de Fick, est le plus souvent un phénomène beaucoup plus lent que la désorption. Pour cette raison, il est possible de traiter les deux phénomènes séparément et de sommer les taux de dégazage trouvés. Compte-tenu des temps caractéristiques, c'est la diffusion dans le volume vers la surface qui détermine le taux global de désorption associée à la diffusion.

Le taux de désorption lié à ce phénomène est donc affecté principalement par le coefficient de diffusion de l'espèce dans le solide et par le temps.

Dans la limite $t \rightarrow 0$, le taux de désorption associé à la diffusion est proportionnel à la racine carrée du rapport entre le coefficient de diffusion D et le temps t :

$$q_{dif} \propto (D/t)^{1/2}. \quad [12]$$

Dans la limite $t \rightarrow \infty$, au contraire, la dépendance devient exponentielle :

$$q_{dif} \propto \exp(-Dt). \quad [12]$$

Perméation. Le phénomène de la perméation est basé sur le phénomène de diffusion. Il s'agit d'un procédé en trois étapes qui permet à un gaz de traverser un solide. D'abord, il implique l'adsorption du gaz sur la surface exposée à la pression plus grande. Ensuite, le gaz adsorbé se dissout dans la couche superficielle extérieure, diffuse dans le solide suivant le gradient de concentration et désorbe côté vide. Le mécanisme de perméation peut être atomique ou moléculaire et dépend aussi de la nature du solide et du gaz concernés. La perméation est un phénomène qui s'établit en deux étapes : tout d'abord une phase transitoire qui permet l'établissement du flux de gaz à travers le solide et ne dépend que de la constante de diffusion, puis un régime stationnaire. À l'état stationnaire, le taux de perméation est donné par :

$$q_p \propto K_p \Delta P / d. \quad [12]$$

Dans cette formule, K_p est la constante de perméation, donnée par le produit de la constante de diffusion et la solubilité du gaz, ΔP est la variation de pression à travers le solide et d est l'épaisseur du solide.

Il faut noter que dans un système réel tous les procédés décrits ont un rôle et que les molécules qui quittent la surface subissent de nombreuses collisions avec d'autres surfaces et particules du gaz. Pendant ces collisions, chaque molécule peut subir plusieurs phénomènes de diffusion (scattering), être ré-adsorbée ou se coller à une surface. Il est donc très difficile de traiter le phénomène d'un point de vue théorique.

On considère alors le dégazage plutôt d'un point de vue empirique. Des nombreuses mesures ([16], [17] et [18]) montrent que, au moins dans les 10 premières heures de pompage, le taux de dégazage d'une surface métallique à température ambiante est inversement proportionnel au temps de pompage :

$$q_{des} \propto q_0 t^{-\alpha}. \quad [12]$$

Dans la formule ci-dessus, t est le temps de pompage. La valeur de α , qui dépend du matériau, varie généralement entre 0,7 et 2, avec 1 comme valeur la plus commune.

L'évolution du dégazage total d'une surface métallique selon la loi $q \propto t^{-1}$ a été modélisée comme la somme de contributions successives liées à la diffusion dans la couche d'oxyde de molécules d'eau sur une gamme d'énergies de désorption ([19] et [20]). La distribution des énergies de désorption est supposée uniforme suite à la présence de pores de diamètre variable dans la couche d'oxyde. Le taux de dégazage total est donné ainsi par la somme de plusieurs taux, dont la tendance est celle discutée pour la diffusion. La constante de temps de chaque courbe de diffusion dépend de la forme des pores de la couche d'oxyde et de l'énergie de désorption des molécules.

Cinétique de désorption.

De manière analogue au cas de l'adsorption, on peut décrire phénoménologiquement le procédé de désorption par la définition d'un taux de désorption q_{des} (le nombre de particules qui désorbent par unité de temps et de surface). Comme montré dans le paragraphe précédent, pour que la désorption ait lieu, il faut que la molécule adsorbée acquière assez d'énergie pour surmonter la barrière de désorption $E_{des} = E_B + E_{act}$, où E_B et E_{act} représentent respectivement l'énergie de liaison (faible pour les particules physisorbées) et l'énergie d'activation pour l'adsorption. Le taux de désorption est donc proportionnel au terme exponentiel de Boltzmann, $exp(-E_{des}/kT)$. Exactement comme pour le processus d'adsorption, on peut définir un facteur d'occupation, $f'(\theta)$, ainsi que un coefficient de désorption, $\sigma'(\theta)$. Ces deux quantités décrivent respectivement le nombre de particules préalablement adsorbées et les effets de la mobilité superficielle, du facteur stérique, etc. Le taux de désorption peut donc s'écrire comme :

$$q_{des} = \sigma'(\theta)f'(\theta)exp(-E_{des}/kT). \quad [10]$$

Les quantités $\sigma'(\theta)$ et $f'(\theta)$ décrivent un procédé qui est l'inverse de l'adsorption et elles sont similaires à $\sigma(\theta)$ et $f(\theta)$, c'est-à-dire inversement dépendantes de la couverture de la surface en particulier.

À température constante, on peut donc définir une couverture d'adsorption d'équilibre $\theta(P,T)$ qui est décrite par une isotherme d'adsorption. À l'équilibre thermique entre la phase gazeuse et la surface du solide, les taux d'adsorption et de désorption sont égaux. Pour calculer l'isotherme, en égalant les taux d'adsorption et de désorption, $q_{ads} = q_{des}$, on obtient :

$$P = \frac{1}{A} \frac{f'(\theta)}{f(\theta)}. \quad [10]$$

Dans cette formule, A est une constante à température fixée. C'est la formulation générale de l'isotherme de Langmuir. Cette isotherme ne considère pas l'adsorption multicouche, ce qui pose un problème pour la description de nombreux systèmes d'adsorption réels. Pour prendre en compte aussi l'adsorption multicouche, on utilise des autres approximations, comme par exemple l'isotherme BET (Brunauer, Emmet et Teller). Pour plus des détails on renvoie à la bibliographie ([5], [6], [10], [13] et [14]).

1.2.1.3 Dégazage

La génération de gaz par les divers phénomènes de désorption présentés ci-dessus est connue comme le dégazage. Le dégazage est décrit en termes de taux de dégazage, c'est-à-dire la quantité de gaz émis par unité de temps et de surface. La figure 1.8 résume les phénomènes responsables du dégazage. (Bibliographie de référence : [7], [8], [9], [11], [12], [13], [14] et [15]).

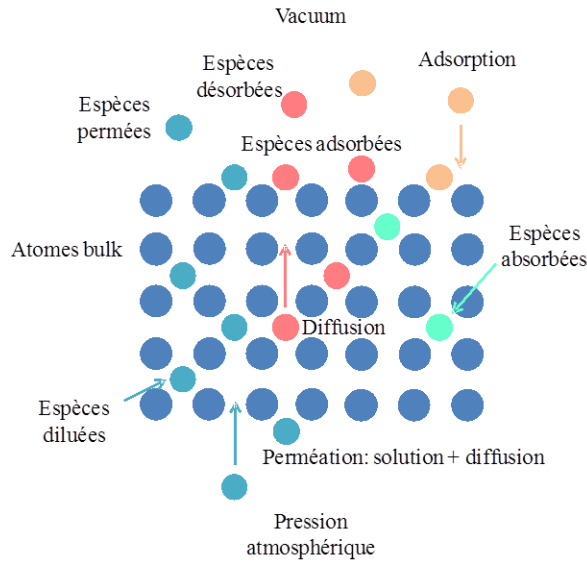


Figure 1.8 : principales phénomènes de surface et de volume en conditions de vide ([7]).

Comme déjà souligné, il est très difficile de caractériser un système réel en considérant seulement chacun des phénomènes qui contribue à la désorption. En effet, les molécules qui quittent la surface sont sujettes à une multitude d'interactions et de phénomènes différents. Il est donc préférable de traiter le sujet par une démarche empirique.

La pression limite que l'on peut atteindre en conditions du vide extrême est déterminée par le dégazage des surfaces et non par la suppression du gaz présent dans l'enceinte. Les contributions relatives de la désorption, de la diffusion et de la perméation sont affectées par les matériaux utilisés et par l'histoire du système. La variation de pression dans une enceinte fermée et pompée peut être décrite par la formule :

$$\Delta P = P_0 \exp(-St/V) + q_{des} A/S + q_{dif} A/S + q_p A/S. \quad [12]$$

Dans cette formule, la quantité V représente le volume et A la surface interne du système alors que S indique la vitesse de pompage. Le premier terme décrit la dépendance temporelle (transitoire) de la pression liée au pompage de volume. Au contraire, les autres contributions sont associées aux phénomènes de dégazage, notamment de désorption superficielle, de diffusion et de perméation, respectivement. La figure 1.9 ci-dessous montre l'évolution de la pression en fonction du temps de pompage pour une chambre à vide à température constante, en mettant en évidence toutes les différentes contributions.

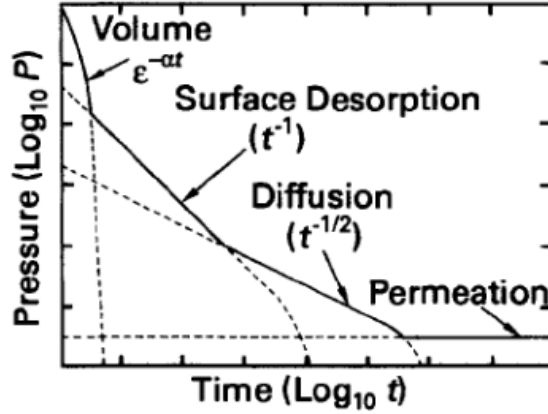


Figure 1.9 : évolution de la pression, avec toutes les contributions, pendant le pompage d'une chambre à vide. [12]

Dans la première partie, le terme associé au pompage du volume est le terme dominant et la pression baisse exponentiellement avec le temps, selon la relation : $P \propto \exp(-St/V)$. On constate que la constante de temps de cette contribution dépend des propriétés du système : la vitesse de pompage S et le volume V . Typiquement ce terme tend rapidement à zéro.

Ensuite, les termes associés au dégazage deviennent prédominants. Dans la première étape, la désorption superficielle est le phénomène le plus important qui contrôle l'évolution de la pression. La pression descend plus lentement, en étant inversement proportionnelle au temps de pompage : $P \propto t^{-1}$.

Quand le gaz préalablement adsorbé sur la surface est presque totalement désorbé, il est possible de voir la contribution due au gaz contenu dans le solide. Dans ce cas, la dépendance du taux varie initialement de $P \propto t^{-1}$ (désorption superficielle) à $P \propto t^{-1/2}$ et, après un temps suffisamment long, à $P \propto \exp(-t)$ (désorption liée à la diffusion). Enfin, le système arrive à la pression limite, qui est déterminée par la contribution constante de la perméation. Dans un système réel, le temps pour achever cette dernière étape dépend fortement des matériaux et des procédures de nettoyage utilisés et de l'histoire du système.

1.2.2 Influence de la température sur le taux de dégazage

Comme souligné au début du paragraphe précédent, la température de la surface joue un rôle important dans les phénomènes physiques qui contribuent à la désorption. (Bibliographie de référence : [8], [10], [12], [13], [14], [21] et [22])

Pour le dégazage associé à la diffusion, on peut voir la dépendance du taux de dégazage au travers du coefficient de diffusion (loi de Fick). La dépendance en température est déterminée par le facteur de Boltzmann associé à l'énergie d'activation thermique du gaz qui traverse le solide à la température T :

$$D \propto D_0 \exp(-E_{dif}/kT). \quad [12]$$

À cause de la dépendance exponentielle par la température, une augmentation même modeste de la température du solide se traduit par une augmentation importante du taux de dégazage initial associé à la diffusion. Comme montré dans la figure 1.10 ci-dessous, l'effet global d'un étuvage, c'est-à-dire un cycle de variation de la température $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$, avec $T_1 < T_2$, est de réduire le taux de dégazage final et le temps nécessaire pour éliminer la concentration initiale du gaz dissous dans le solide.

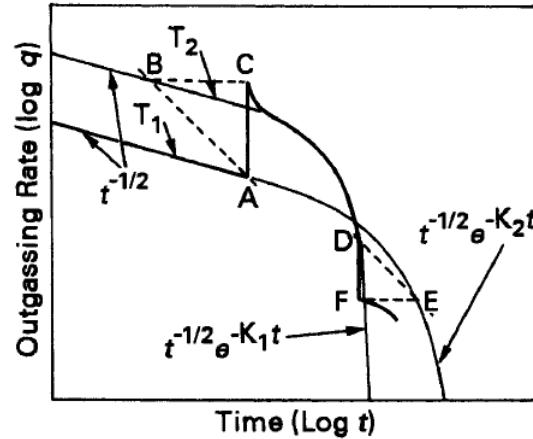


Figure 1.10 : le graphique met en évidence le changement du taux de dégazage suite à une augmentation de la température de T_1 à T_2 et encore de T_2 à T_1 , avec $T_1 < T_2$, pour un procédé de diffusion. Les lignes AB et DE représentent les lignes de concentration constante, décrits par $q_A t_A = q_B t_B$ et $q_D t_D = q_E t_E$. [12]

Initialement, le taux de dégazage suit la courbe typique du dégazage par diffusion, $q \propto t^{-1/2}$, à température T_1 . Une augmentation de la température à T_2 amène à un incrément du taux de dégazage sur le point B de la courbe associée à la température T_2 , mais décalé dans le temps au point C. Cela est dû au fait que la concentration du gaz dans le solide ne peut pas varier soudainement mais reste constante : $q_A t_A = q_B t_B$. À partir de ce moment, le taux de dégazage suit donc la courbe liée à la température T_2 . Une fois que la température baisse à nouveau à la valeur T_1 (point D), le taux de dégazage descend à une valeur qui correspond au point E de la courbe du dégazage à température T_1 , mais à un temps antérieur, point F.

On rappelle la modélisation de l'évolution du dégazage total d'une surface métallique comme la somme de contributions successives liées à la diffusion dans la couche d'oxyde de molécules d'eau avec une distribution uniforme des énergies de désorption ([19]). Suite à cette interprétation, on peut voir comme l'effet d'un cycle d'étuvage d'une surface est donc analogue à celui montré pour la désorption associée à la diffusion ; l'étuvage a l'effet de baisser le taux de désorption finale et réduire le temps pour éliminer les gaz adsorbés, comme on peut voir dans la figure 1.11 ci-dessous.

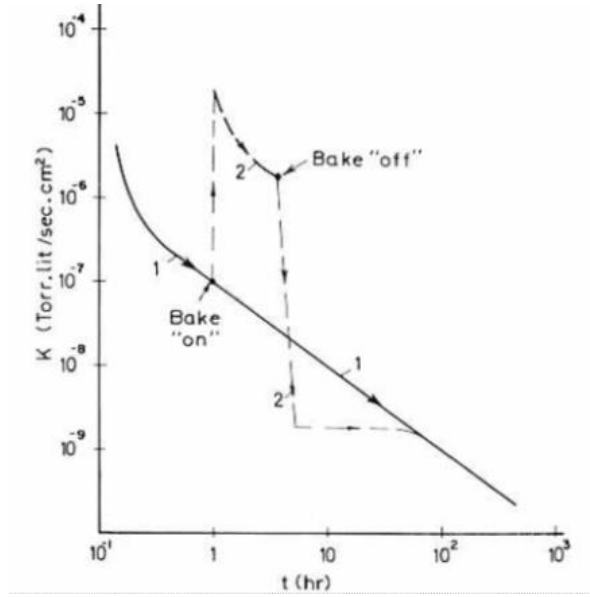


Figure 1.11 : courbe typique du taux de dégazage en fonction du temps pendant un cycle d'étuvage. Le graphique met en évidence le changement du taux de dégazage avec la température, notamment suite à un cycle d'étuvage $T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_1$, avec $T_1 < T_2$. L'effet global d'un étuvage est la réduction du taux de dégazage et du temps pour éliminer le gaz adsorbé. [8]

Pour mieux comprendre le rôle de la température dans la variation du taux de dégazage on rappelle la description dynamique du phénomène. On a mis en évidence comment, de façon analogue au processus d'adsorption, on peut décrire le procédé de désorption en définissant le taux de désorption :

$$q_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = \sigma'(\theta)f'(\theta)\exp(-E_{des}/kT). \quad [10]$$

Dans la formule ci-dessus, θ représente la couverture de la surface par les particules adsorbées. Si la vitesse de pompage est assez grande et le vide contrôlé par le dégazage, on peut approximer la relation entre la pression dans la chambre et le taux de désorption par :

$$P \propto q_{des}. \quad [10]$$

En variant la température linéairement, $T = T_0 + \beta t$ (avec $\beta > 0$), la pression dans la chambre varie ainsi en fonction de la température, comme montré dans la figure 1.12 ci-dessous :

$$P \propto -\frac{d\theta}{dt} = \sigma'(\theta)f'(\theta)\exp(-E_{des}/kT). \quad [10]$$

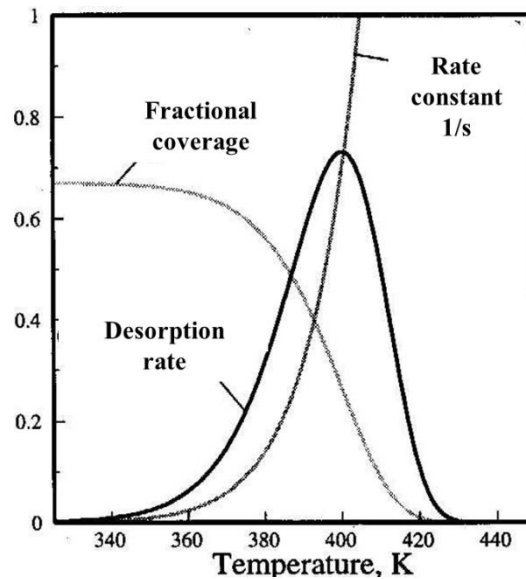


Figure 1.12 : graphique de l'évolution de la pression en fonction de la température de l'échantillon, avec le détail des différentes contributions au procédé de désorption [21].

Avec l'augmentation de la température de la surface on observe successivement une augmentation puis une diminution de la pression dans la chambre. Notamment, le taux de désorption est initialement dominé par la contribution du terme exponentiel liée à la barrière de désorption ($P \propto \exp(-E_{des}/kT)$), qui augmente avec la température. Après avoir atteint son maximum à une température caractéristique, le taux diminue lorsque la couverture de la surface diminue au-dessous d'une monocouche à cause de la désorption. Dans cette région, la pression est gouvernée donc par le facteur d'occupation ($P \propto f'(\theta)$), qui résume les conditions d'adsorption et de désorption.

La désorption d'une surface peut être étudiée pour caractériser les processus d'adsorption ainsi que les réactions chimiques de surface. Les techniques de désorption aident à clarifier les procédés de transport du gaz dans le solide. Notamment, il est possible d'accéder à des importantes propriétés des matériaux, comme la solubilité, la perméabilité et la diffusivité. Il est ainsi possible d'identifier des différentiations des lois de Fick ainsi que d'analyser le rôle des couches d'oxyde superficielles et des centres de piégeage. Une des techniques les plus répandues est la spectrométrie de désorption thermique (TDS, Thermal Desorption Spectrometry) qui se base sur la dépendance du dégazage en fonction de la température.

1.2.3 Travaux expérimentaux existants

Dans le domaine de l'ultravide, jusqu'à présent l'attention des chercheurs a été focalisée principalement sur la pression limite que l'on peut atteindre dans un dispositif UHV et sur la possibilité de réduire le dégazage total d'une surface métallique. Notamment, on s'est concentré sur le comportement des éléments les plus significatifs par leur contribution au dégazage total : l'eau, pour une surface métallique non étuvée, et l'hydrogène, pour une surface métallique étuvée. De nombreuses études ont été faites pour modéliser les comportements de l'eau et de l'hydrogène sur une surface métallique en conditions d'UHV et pour développer des méthodes pour réduire le dégazage.

Plusieurs travaux ([16] et [17]) ont montré comment le taux de dégazage d'une surface métallique propre (acier inox et aluminium) non étuvée dans les premières heures obéit à la loi de puissance $q = q_0 t^{-1}$. Le taux de dégazage dans ce cas est dominé par la contribution très majoritaire de l'eau ($\approx 85\%$). La contribution restante est donnée par l'hydrogène (H_2), le méthane (CH_4), le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2). Le dégazage de l'eau est principalement issu des molécules d'eau adsorbées sur et absorbées dans la couche d'oxyde normalement présente sur une surface d'acier inox et d'aluminium. Une deuxième source du dégazage de l'eau pour une surface d'acier inoxydable est la réduction du fer par la réaction :



Pour une surface d'aluminium, au contraire, la couche d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est trop stable pour qu'une réaction de réduction puisse avoir lieu à température ambiante. Néanmoins, une réaction de réduction des hydroxydes ($Al(OH_x)$) dans la couche d'oxyde Al_2O_3 peut être à l'origine d'une contribution au dégazage de l'eau par la surface d'aluminium.

Il est important de noter ([18], [20], [23] et [24]) que le taux de dégazage initial est déterminé principalement par l'humidité de l'air à laquelle la surface est préalablement exposée. Cela indique clairement que le matériau ainsi que les traitements subis par les surfaces (réduction de la rugosité, etc.) de la chambre ne jouent qu'un petit rôle dans le comportement du taux de dégazage. C'est donc l'atmosphère à laquelle la chambre a été exposée qui caractérise le dégazage global dans les premières heures.

La solution normalement utilisée pour réduire le dégazage de l'eau d'une surface métallique est l'étuvage de la surface. Parmi les différentes stratégies étudiées, la répétition d'une série de cycles d'étuvage – exposition à l'air a été démontrée être très efficace ([25] et [26]).

Il a été montré que le dégazage total d'une surface métallique étuvée est dominé par la contribution de l'hydrogène ([28]). Dans ce cas aussi, des modèles de désorption ainsi que plusieurs méthodes permettant de réduire le dégazage de l'hydrogène d'une surface d'acier ont été développées ([25] et [27]). L'étude de la désorption de l'hydrogène d'une surface métallique représente un bon exemple de l'utilisation de la TDS. Cette technique a permis de mettre en évidence le rôle joué par la couche d'oxyde superficielle dans la désorption de l'hydrogène d'une surface d'acier ([28]). En particulier, cette étude a permis d'identifier la contribution primaire de l'hydrogène présent dans la couche d'oxyde par rapport à celui qui diffuse dans le volume. De plus, la TDS a permis de modéliser aussi le procédé de désorption du monoxyde de carbone, qui représente la deuxième contribution au dégazage d'une surface d'acier étuvée.

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études concernant la désorption des hydrocarbures par une surface métallique. Il faut noter que, en effet, cette problématique est très récente et n'intéresse que des domaines particuliers et pas encore très développés, comme l'EUVL. La contribution au dégazage global issue d'une contamination organique, que nous nous proposons d'étudier, est normalement négligeable par rapport à celle de l'eau ou de l'hydrogène. De plus, les techniques dans l'UHV pour réduire le dégazage résiduel de l'hydrogène demandent des étuvages à très haute température (plusieurs centaines de degrés, [27]), ce qui conduit à la dissociation et la désorption des principaux composés organiques préalablement adsorbés. On comprend donc que l'intérêt pour ce sujet soit assez récent et que ce ne soit que maintenant qu'il devient objet d'étude.

Bien que nous n'ayons pas trouvé d'études sur la problématique du dégazage des hydrocarbures par une surface métallique, la bibliographie trouvée au sujet du dégazage d'autres substances par une surface métallique apporte des éléments utiles. Notamment le dégazage de l'eau peut nous aider dans notre travail. En effet, la procédure de mesure adoptée (voir chapitre 2) exige l'exposition de la chambre de mesure à l'atmosphère du laboratoire lors du chargement des échantillons. Il est donc raisonnable de penser que l'on a une contribution de l'atmosphère à la mesure donnée par le dégazage de la chambre en acier inox. Cette contribution peut être étudiée à partir des modèles présentés ci-dessus.

Une autre particularité de notre étude est l'analyse à température variable. Pour pouvoir étudier les processus de transport du gaz dans le solide, les analyses de désorption nécessitent en fait une surface propre exposée, sous conditions d'UHV, à une atmosphère ou un faisceau de molécules dont les propriétés soient bien connues. Ce sujet ne relève pas de notre étude. Les processus de contamination qui surviennent pendant le cycle de production des turbines et des stators sont inconnus et difficilement modélisables. Nous ne connaissons pas les compositions chimiques exactes des substances utilisées pendant chaque étape ni les conditions dans lesquelles ces substances interagissent avec la surface métallique de l'échantillon. Néanmoins, nous pouvons analyser le dégazage des contaminants organiques en fonction de la température et utiliser cette information pour comparer qualitativement les énergies de liaison des contaminants sur la surface. Cela pourra nous aider à mieux comprendre les processus de contamination qui surviennent sur les pièces métalliques analysées.

2. Chapitre 2 : Instrumentation et protocoles expérimentaux

Dans la première partie du chapitre, nous allons présenter les trois techniques de caractérisation utilisées pour ce travail : la spectrométrie de masse en phase gazeuse (en anglais Residual Gas Analysys, RGA), la chromatographie en phase gazeuse (TD-GCMS) et la spectroscopie de photoémission (XPS).

Concernant la spectrométrie de masse, qui dans ce travail représente la technique principale, nous analyserons d'abord en détail le principe de fonctionnement. Ensuite, nous passerons à la description du dispositif expérimental qui a été monté pour mener à bien les études présentées dans ce travail. Enfin, nous rentrerons dans les détails de la procédure de mesure RGA utilisée pendant cette étude et de sa qualification.

Pour les autres deux techniques nous décrirons seulement les principes généraux, les dispositifs expérimentaux et les aspects les plus importantes par rapport à l'étude présentée dans le chapitre 3 (comme, par exemple, l'analyse résolue en angle pour l'XPS).

Dans la deuxième partie du chapitre, nous décrirons rapidement une pompe turbo moléculaire et le principe de fonctionnement. Ensuite, nous décrirons les étapes principales du processus de production d'une turbine et d'un stator, qui sont les parties de la pompe objet de nos analyses. Pour conclure, nous présenterons en détail le processus de nettoyage et, notamment, le nettoyage « in vitro » que nous avons caractérisé avec cette étude et la préparation des échantillons.

2.1 La spectrométrie de masse ([29] - [39])

2.1.1 Principe de la spectrométrie de masse (RGA)

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physique qui permet de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt en fonction de leur masse et de caractériser leur structure chimique. Le principe de base de la spectrométrie de masse réside dans la séparation en phase gazeuse des ions, en fonction du rapport masse/charge. Un spectromètre de masse est schématiquement constitué d'une source d'ions, un analyseur, un détecteur et un logiciel pour le traitement du signal, comme montré dans la figure 2.1, ci-dessous :

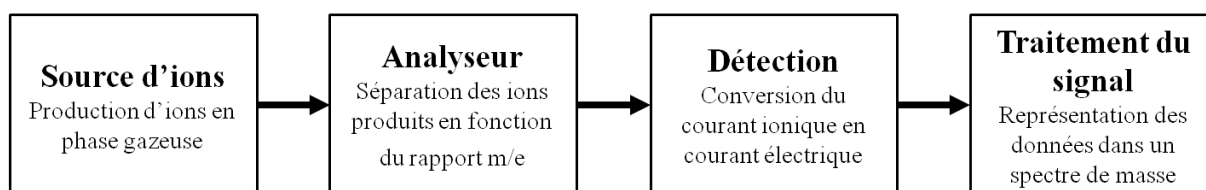


Figure 2.1: schéma de principe du spectromètre de masse.

La source d'ions permet de créer des ions positifs à partir des espèces neutres en phase gazeuse collectées dans la chambre d'ionisation. Les ions ainsi créés sont alors envoyés dans le filtre de masse, qui sépare les ions en fonction du rapport masse/charge et sélectionne ceux qui ont le rapport m/e choisi. Le faisceau d'ions filtré en masse est collecté par un détecteur qui convertit le courant ionique en signal électrique, ensuite traité par le logiciel. En effectuant un balayage sur toute la gamme des masses, on obtient le spectre de masse complet en termes d'abondance relative des ions en fonction du rapport m/e des ions.

Le spectromètre utilisé au sein de l'expérience est un spectromètre de masse quadripolaire Hiden HAL 201 RC. L'ionisation se produit par impact électronique d'un faisceau d'électrons mono-énergétique avec les molécules de l'échantillon gazeux. L'analyseur est un filtre de masse quadripolaire qui permet de sélectionner les ions dans une gamme de masses de 1 jusqu'à 200 a.m.u. (unité de masse atomique). Le système de détection est composé d'un collecteur de Faraday, qui permet de travailler à une pression totale maximale de 1E-5 torr et à une pression partielle minimale de 1E-11 torr, et d'un détecteur Channeltron (Single Channel Electron Multiplier), plus sensible, qui permet d'arriver à une pression partielle détectable minime de 5E-14 torr. Le logiciel de l'instrument traite automatiquement le signal électrique acquis et retourne un spectre de masse en termes de pression partielle, mesurée en [torr].

Une description plus détaillée des éléments caractéristiques du spectromètre de masse est présentée dans la suite.

La source d'ions : ionisation par impact électronique.

Cet élément permet de produire les ions, de les extraire et de les acheminer vers la partie analyseur du spectromètre. Il existe plusieurs types de source d'ionisation qui sont utilisés en fonction des molécules que l'on souhaite analyser.

Dans l'instrument utilisé pour ce travail, l'ionisation est réalisée par impact électronique. L'ionisation par impact électronique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons, émis typiquement par effet thermoélectrique à partir d'un filament, et les molécules neutres de la phase gazeuse. Sous certaines conditions, l'interaction entre un des électrons émis et une molécule de l'échantillon amène à la création d'un ion positif (ou d'un fragment ; voir dans la suite). Cet ion est ensuite accéléré par un potentiel approprié vers l'analyseur du spectromètre où a lieu le filtrage en masse. La figure 2.2 ci-dessous montre schématiquement le principe de fonctionnement d'une source d'ions par impact électronique, comme celle du spectromètre de masse utilisé :

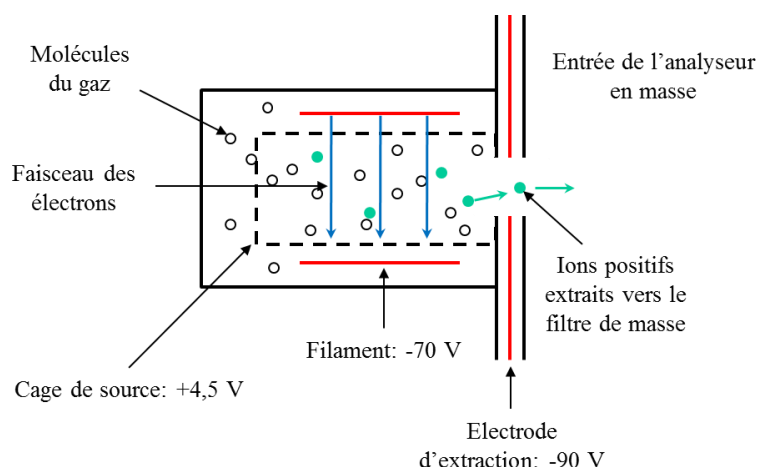


Figure 2.2: schéma de principe d'une source d'ions par impact électronique [31].

La probabilité d'ionisation par impact électronique est proportionnelle à la section efficace d'ionisation, $\sigma(E_e)$, au courant électronique, I_e , et au nombre de molécules par unité de volume, N :

$$p \propto \sigma(E_e)I_e N. \quad [33]$$

Il faut ensuite noter que la section efficace d'ionisation et, donc, la probabilité d'ionisation sont caractéristiques de la molécule et dépendent fortement de l'énergie cinétique des électrons, comme montre par le graphique d'exemple de figure 2.3 :

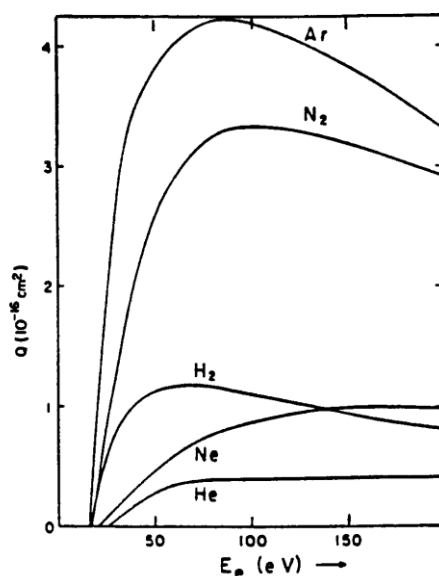
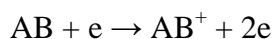


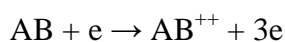
Figure 2.3: graphique des variations des sections efficaces d'ionisation de quelque gaz en fonction de l'énergie cinétique des électrons [36].

L'ionisation d'une molécule dépend donc essentiellement de la nature de l'espèce impliquée et de l'énergie cinétique des électrons.

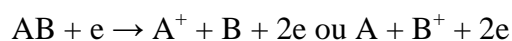
Si l'énergie cinétique est suffisante, quand un des électrons émis par le filament rencontre une molécule, un des électrons de celle-ci est arraché en créant un ion positif :



En plus de l'ionisation simple, il y a aussi d'autres phénomènes qui, en fonction de l'énergie cinétique des électrons, peuvent avoir lieu lors de l'interaction entre un des électrons émis et une molécule neutre. On peut aussi avoir, par exemple, un mécanisme d'ionisation double (rare), où l'ion est porteur de deux charges positives :



Suivant son énergie interne, l'ion peut ensuite se fragmenter :



Ces fragments peuvent, enfin, se recombiner, en formant d'autres ions et/ou molécules. Des processus analogues peuvent se produire de façon consécutive ou compétitive en conduisant ainsi à des nombreux ions fragments de rapports masse/charge inférieurs à la masse nominale de la molécule neutre d'origine (technique de « fingerprint »). Tous les ions positifs produits par ces plusieurs phénomènes sont ensuite extraits vers l'analyseur de masse et focalisés à l'aide d'une électrode d'extraction mise au potentiel approprié.

Dans le spectromètre Hiden HAL 201 RC utilisé pour ce travail, les électrons sont produits par effet thermoélectrique à partir d'un filament en iridium thorié et ils sont accélérés par une différence de potentiel qui permet de fixer leur énergie cinétique entre 4 et 150 V, avec une résolution de 0.1 V. Il est possible de choisir le courant d'émission, c'est-à-dire le nombre des électrons émis par le filament, entre 20 et 5000 μA , avec une résolution de 0,001 μA . Dans les mesures présentées dans ce travail, la valeur de l'énergie cinétique des électrons a été fixée à 70 V, avec une intensité du courant d'émission de 500 μA . Ce choix arbitraire est dicté par le fait que cette valeur de l'énergie cinétique des électrons correspond au maximum de la section efficace d'ionisation pour la plupart des molécules organiques et, donc, il maximise la probabilité d'ionisation des molécules analysées en augmentant la sensibilité de la mesure ([33]).

L'analyseur de masse.

L'analyseur est l'élément principal du spectromètre et il est dédié au tri des ions en fonction de leur rapport masse sur charge, m/e . Il en existe plusieurs types qui offrent des performances différentes en termes de sensibilité et de résolution. Dans le filtre de masse quadripolaire, le tri est réalisé par l'application d'un champ électrique sinusoïdal radiofréquence d'amplitude variable superposé à un champ continu. Comme on peut voir de la définition de force ($F = m\gamma = eE$, où m est la masse, γ l'accélération et e la charge des ions et E le champ électrique du filtre), l'accélération des ions, et donc leur trajectoire, sous l'effet d'un champ électrique est fonction du rapport m/e : en agissant sur les propriétés du champ électrique, il est donc possible de trier en masse les ions qui traversent le filtre.

Un filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barreaux métalliques cylindriques parallèles, placés aux sommets d'un carré, la distance entre les barreaux étant $2r_0$. Les barreaux sont reliés deux à deux et sont alimentés par la superposition d'un potentiel continu, U , et d'un potentiel alternatif RF, $V\cos\omega t$, comme montré dans la figure 2.4 ci-dessous :

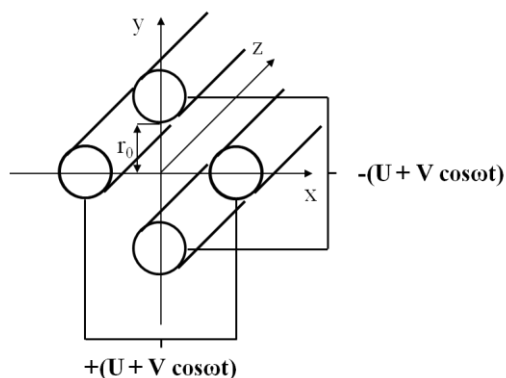


Figure 2.4: schéma de la configuration du filtre quadripolaire [31].

Ces barres produisent un champ électrique quadripolaire qui permet d'établir les conditions d'oscillation stables ou instables des trajectoires des ions. On parle de trajectoire stable si l'amplitude des oscillations n'excède pas la valeur r_0 autour de l'axe central, ce qui permet aux ions d'arriver au détecteur. Au contraire, on parle de trajectoire instable si l'amplitude des oscillations est telle que les ions sont éjectés sur les barreaux où ils se déchargent, comme présenté dans la figure 2.5.

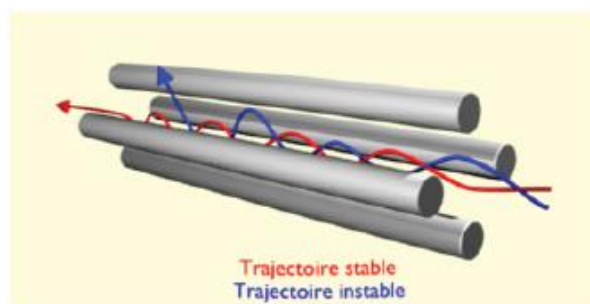


Figure 2.5 : représentation schématique de l'action du filtre quadripolaire sur la trajectoire des ions [39].

Pour mieux comprendre le fonctionnement du filtre quadripolaire on peut voir qualitativement l'effet du champ électrique sur la trajectoire d'un ion dans les deux plans, $(x ; z)$ et $(y ; z)$, séparément (voir le schéma de figure 2.4).

Sur le plan $(x ; z)$, le potentiel appliqué sur les barreaux est constitué d'une contribution continue positive et de la contribution sinusoïdale. Si l'ion est très lourd par rapport à la fréquence du potentiel alternatif, l'ion, du fait de son inertie, est affecté par le potentiel moyen appliqué, la contribution sinusoïdale négative est alors négligeable. Les ions lourds sont donc affectés principalement par le potentiel continu positif, qui tend à les focaliser vers l'axe central du filtre (axe z). Au contraire, un ion léger est affecté par le potentiel sinusoïdal, dont la contribution négative est suffisante pour rendre instable sa trajectoire. Sur le plan $(x ; z)$, l'analyseur agit donc comme filtre passe-haut en masse.

Sur le plan $(y ; z)$, à chaque moment le potentiel appliqué le long de l'axe y est égal en amplitude mais de signe opposé au potentiel appliqué le long de l'axe x . Les ions lourds subissent donc l'effet du potentiel moyen, cette fois négatif, qui dé-focalise les ions en rendant instable leur trajectoire. Dans le cas des ions légers, au contraire, la contribution positive alternative dépasse la contribution continue, en focalisant ainsi leur trajectoire, qui devient donc stable. Sur le plan $(y ; z)$, l'analyseur agit donc comme filtre passe-bas en masse.

En général, l'analyseur quadripolaire agit donc comme un filtre passe-bande en masse, comme montré schématiquement dans la figure 2.6 :

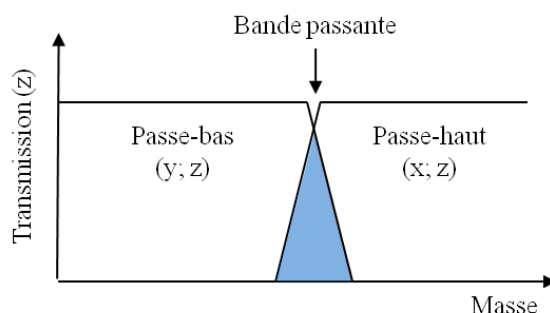


Figure 2.6 : schéma du principe de filtrage en fonction de la masse des ions du quadripôle [38].

Pour une paire donnée de valeurs de U et V , c'est le rapport masse sur charge (m/e) de l'ion qui détermine l'amplitude des oscillations et donc si la trajectoire est stable ou pas. Par contre, c'est la valeur du rapport U sur V qui détermine la résolution du quadripôle, c'est-à-dire la séparation minimale entre pics, Δm , qui permet de discriminer deux pics différents et donc la bande passante en masse sur laquelle les ions sont filtrés. Pour chaque valeur de U et V , avec un rapport U/V constante, il existe une seule valeur de m/e résonant avec le champ électrique ;

l'ion est transmis par le filtre. En faisant un balayage simultané des deux tensions U et V tout en maintenant leur rapport constant, les ions sont donc transmis séquentiellement selon leur rapport m/e , ce qui permet d'obtenir un spectre donnant les intensités des courants ioniques sur toute la gamme de masse.

Dans le spectromètre utilisé au sein de cette expérience, la gamme complète des masses qui peuvent être analysées va de 1 jusqu'à 200 a.m.u.

Le détecteur.

La fonction du détecteur est de recueillir les ions sélectionnés par le filtre de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions. Il est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification du signal. Le système de détection dans l'Hiden HAL 201 RC permet de choisir parmi un collecteur de Faraday et un multiplicateur d'électrons mono - canal (SCEM ou Channeltron).

Un collecteur de Faraday (figure 2.7) est une boîte longue et étroite dans laquelle les ions pénètrent par une extrémité, l'autre est fermée et branché à un électromètre. Lorsqu'un ion frappe la surface du collecteur, il provoque un gain net de charge sur la surface métallique, provenant de la neutralisation de la charge de l'ion incident. La différence de potentiel ainsi créée correspond au nombre des ions parvenus et est enregistré par l'électromètre. Une plaque portée à un potentiel négatif est généralement placée devant le collecteur, c'est le supprimeur d'électrons, il évite un artefact de mesure dû à l'émission des électrons secondaires en présence d'ions de grande énergie cinétique.

Le collecteur de Faraday est un détecteur précis et robuste, mais peu sensible. De plus, cette technique de détection est caractérisée par une certaine lenteur de la mesure (grand gain de l'électromètre) et un bruit du fond important, en particulier lorsqu'on s'approche de la limite de détection, qui pour un collecteur de Faraday conventionnel équivaut à une pression partielle à l'entrée du détecteur de $1E-11$ torr.

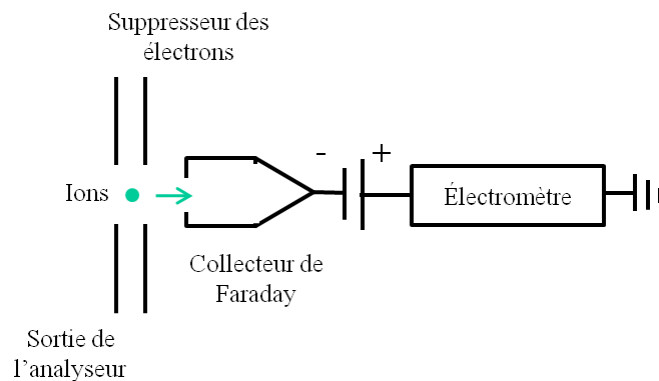


Figure 2.7 : schéma de la configuration d'un collecteur de Faraday [31].

Le multiplicateur d'électrons mono - canal est une structure configurée pour créer des électrons secondaires à partir d'un électron incident, comme montré dans la figure 2.8. Il s'agit d'un tube de verre dont la face interne a été rendue légèrement conductrice. Dans un premier temps, le détecteur « convertit » les ions entrants en électrons. Ensuite, les électrons sont multipliés en cascade sur une dynode tubulaire continue. En effet, chaque ion qui frappe la surface produit des électrons secondaires, typiquement 2 ou 3. Les électrons émis en chaque point sont accélérés vers l'extrémité du multiplicateur, avant de frapper la surface en générant des nouveaux électrons par un phénomène à cascade. À l'extrémité du détecteur, il y a une électrode, l'anode, qui collecte les électrons secondaires générés.

Le facteur multiplicatif du SCEM du Hiden HAL 201 RC est de l'ordre de $1E+3$, ce qui permet d'atteindre une sensibilité en termes de charge détectée de quelques ions par seconde. En fait, la limite de détection pour le système d'amplification du signal électrique du spectromètre est de $1E-15$ A, ce qui représente donc la limite de détection à la sortie du SCEM. Compte-tenu du gain du SCEM (un facteur $1E+3$), l'instrument arrive donc à détecter un courant ionique limite à l'entrée du détecteur de $1E-18$ A. Si on considère que le facteur de conversion courant ionique/pression partielle de l'instrument est de $1E-4$ A/torr, la pression partielle limite mesurable à l'aide du SCEM est donc de l'ordre de $1E-14$ torr (plus précisément, la pression partielle limite détectable avec l'Hiden HAL 201 RC est de $5E-14$ torr).

En général, le détecteur SCEM possède un gain important qui permet d'atteindre une bonne sensibilité avec un temps de réponse rapide comparé au collecteur de Faraday. Cependant, la pression maximale de travail est de l'ordre de $1E-6$ torr. D'autre part, la sensibilité du SCEM dépend de la masse des ions détectés, la réponse typique du SCEM est inversement proportionnelle à la masse, $I \propto m^{-\alpha}$ avec α proche de 1. De plus, la sensibilité évolue avec l'état (effet du vieillissement) de la surface de la dynode, ce qui se traduit avec une durée de vie limitée du détecteur.

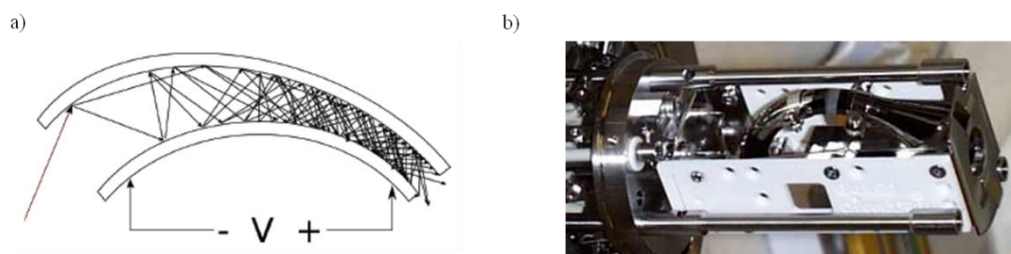


Figure 2.8 : a) Schéma de fonctionnement d'un multiplicateur d'électrons mono – canal. b) Image d'un multiplicateur d'électrons mono – canal [31].

Dans la procédure de mesure utilisée dans cette étude, les paramètres choisis permettent d'atteindre une sensibilité d'environ $1E-13$ torr. Quand la valeur de la pression partielle mesurée atteint ou passe au-dessous de ce seuil, le bruit du fond de l'instrument devient dominant et la mesure pour cette masse n'est plus fiable.

2.1.2 Description du dispositif expérimental et qualification du banc de mesure RGA

Dans notre travail, la spectrométrie de masse est utilisée pour étudier le dégazage issu de la contamination organique résiduelle des pièces en aluminium d'une pompe turbo moléculaire, notamment stator et turbine. Compte-tenu des concentrations très faibles de contaminants présents sur les pièces analysées, nous avons dû développer un banc de mesure RGA qui satisfait aux conditions d'ultravide (en anglais, Ultra-High Vacuum : UHV) indispensable à la détection de cette contamination résiduelle.

D'abord, il faut souligner que le banc de mesure RGA est conçu pour pouvoir analyser une grande variété d'échantillons. Notamment, le banc doit nous permettre de mesurer des échantillons de petites dimensions, comme les pales de turbine ou de stator, ainsi que de grandes dimensions, comme une turbine entière. De plus, nous avons besoin de pouvoir analyser aussi une pompe complète, à l'arrêt comme en fonctionnement. Cela nous a contraint à étudier un banc de mesure, et notamment une chambre de mesure, assez polyvalente, adaptable aux différentes configurations d'analyse.

Le dispositif expérimental (un schéma et une photographie du dispositif sont montrés dans les figures 2.9 et 2.10, respectivement) est constitué par une chambre à vide cylindrique de 300 mm de longueur pour 250 mm de diamètre en acier inoxydable 304 électro-poli. Sur la chambre il y a trois piquages de diamètre 63 mm positionnés à 90 ° l'un de l'autre. Ces trois piquages sont des connexions possibles pour le RGA. De plus, il y a aussi 7 piquages de 40 mm de diamètre. Quatre de ces piquages sont utilisés pour fixer les émetteurs IR utilisés pour le chauffage des échantillons, dont deux pour le passage des connexions de leur alimentation et la sonde de température, pour connecter la jauge à cathode chaude et la vanne micro fuite pour l'injection du gaz, notamment d'azote. Le dernier piquage est gardé en réserve.

Les deux extrémités de la chambre de mesure sont connectées par deux réductions coniques au système de pompage, d'un côté, et à l'entrée des échantillons, de l'autre côté. Dans le cas de l'analyse d'une pompe complète, ces pièces peuvent être démontées pour assembler la chambre directement sur la pompe à analyser. Ces réductions aussi sont en acier inox 304 électro-poli. Pour pouvoir introduire les échantillons, une vanne tiroir VAT montée sur une des réductions coniques permet d'accéder à l'intérieur de la chambre.

Pour garantir des conditions d'UHV, toutes les brides de connexion dans le banc de mesure utilisent des joints métalliques (en cuivre).

Le système de pompage est constitué par une pompe turbo moléculaire sur paliers magnétiques adixen Vacuum Products (aVP) ATH 500 M assistée par une pompe aVP Drytel 1025. La pompe Drytel est constituée d'une pompe turbo moléculaire et d'une pompe primaire sèche à membranes. Le pompage primaire est séparé du reste du dispositif par une vanne qui est fermée pour éviter le reflux de gaz pendant la remise à l'air de la chambre. Le vide limite atteint dans la chambre de mesure est de l'ordre de $1\text{E-}9$ mbar, qui représente la pression limite théorique qu'on peut obtenir avec une pompe ATH 500 M.

Le spectromètre de masse utilisé au sein de l'expérience, dont on a déjà présenté le principe de fonctionnement et les caractéristiques principales, est un Hiden HAL 201 RC. La tête du RGA est située juste en face du support pour les échantillons. La mesure de référence de la pression est effectuée par une jauge à cathode chaude aVP, AHC 2010.

De plus, la chambre est équipée d'un système d'émetteurs infrarouges Heraeus qui permet de chauffer de manière ciblée l'échantillon à l'intérieur de la chambre lors de la mesure. Ce chauffage permet de favoriser le dégazage de la contamination superficielle de la pièce. Les connexions pour l'alimentation des émetteurs et pour le capteur de température à l'intérieur de la chambre sont réalisées grâce à deux passages électriques Trinos.

Les échantillons sont positionnés à l'intérieur de la chambre sur un support spécifique. Ce support est constitué par une plaque en acier inox 304 électro-poli sur laquelle est fixé un thermomètre à résistance en platine (Pt100). Le support permet de régler la distance entre l'échantillon et la tête du RGA et les émetteurs IR.

Le système d'étuvage du dispositif est constitué principalement par des colliers chauffants Wattco et des cordons chauffants Vitelec.

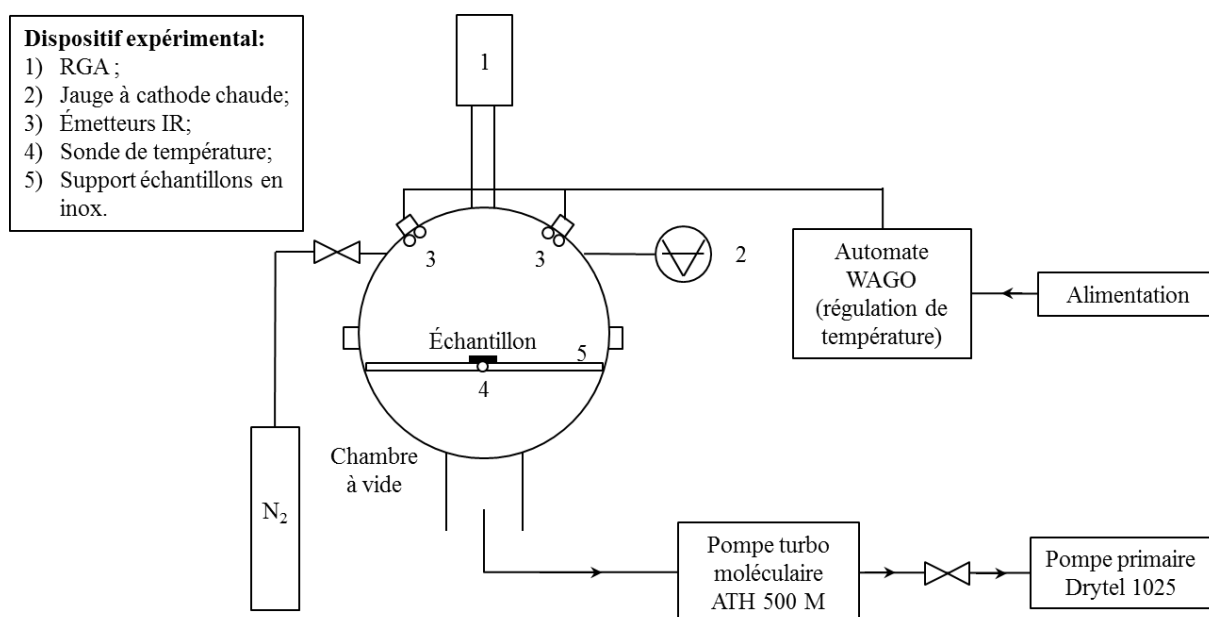


Figure 2.9 : schéma du dispositif expérimental pour l'analyse RGA.

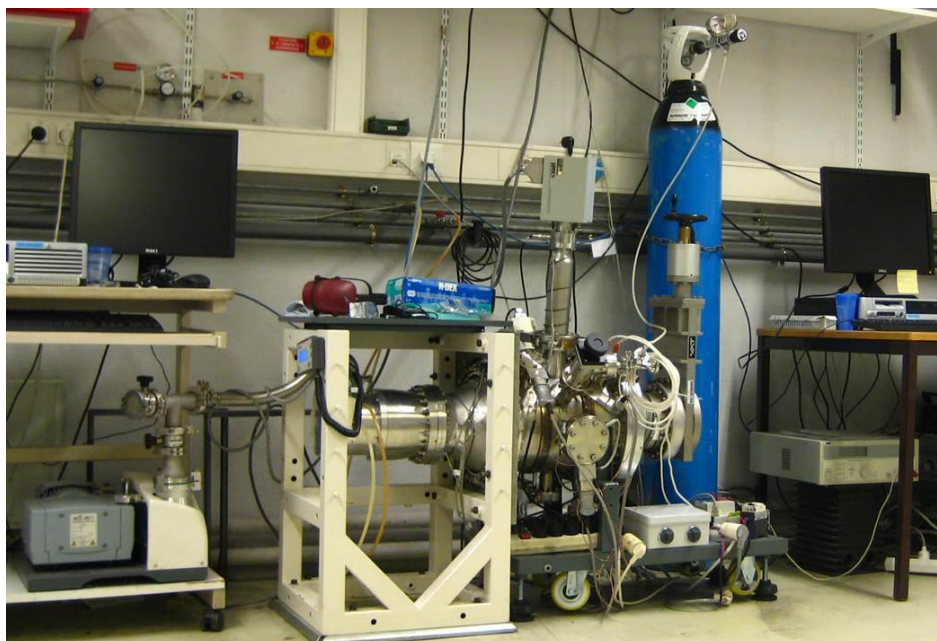


Figure 2.10: photographie du banc de mesure RGA développé dans cette étude [aVP].

Système d'étuvage du dispositif.

Le système d'étuvage du dispositif expérimental est présenté schématiquement dans la figure 2.11 ci-dessous. Les colliers chauffants sont utilisés sur chaque bride et autour de la chambre cylindrique. Les cordons chauffants sont utilisés sur le tube du RGA et sur les deux réductions coniques seulement.

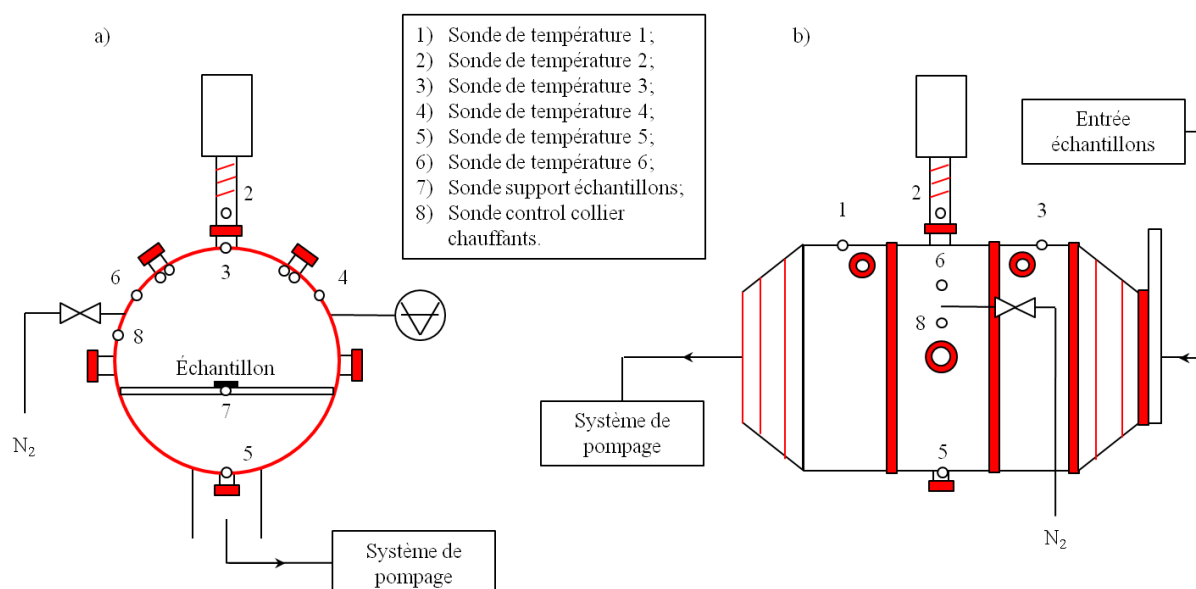


Figure 2.11 : schéma, a) vue frontale et b) vue latérale, du dispositif expérimental avec les détails du système d'étuvage (en rouge les colliers et les cordons chauffants) et les sondes de température.

Les cordons chauffants Vitelec ont une densité de puissance de 30 W/m pour une température maximale atteinte de 140 °C. Ils ont été utilisés pour augmenter l'effet de chauffage là où l'utilisation des colliers pose problème : sur le tube du RGA et sur les deux réductions coniques.

Les deux colliers chauffants autour de la chambre et ceux des brides plus grandes, ainsi que celles de la réduction conique pour l'entrée des échantillons, ont une puissance de 700 W. Tous les autres colliers ont une puissance de 250 W. En considérant que ce type de collier chauffant peut atteindre une température d'environ 500 °C, une régulation de l'alimentation des colliers en fonction de la température de la chambre a été mise en place. Cependant, la configuration de la chambre et la disposition des éléments chauffants ne permettent pas d'être sûr a priori d'avoir un étuvage complètement uniforme en tous points de la chambre. Ainsi, six sondes de température Pt100 ont été positionnées à différents endroits de la chambre pour contrôler cette uniformité. La figure 2.12 ci-dessous présente la mesure des températures pendant l'étuvage.

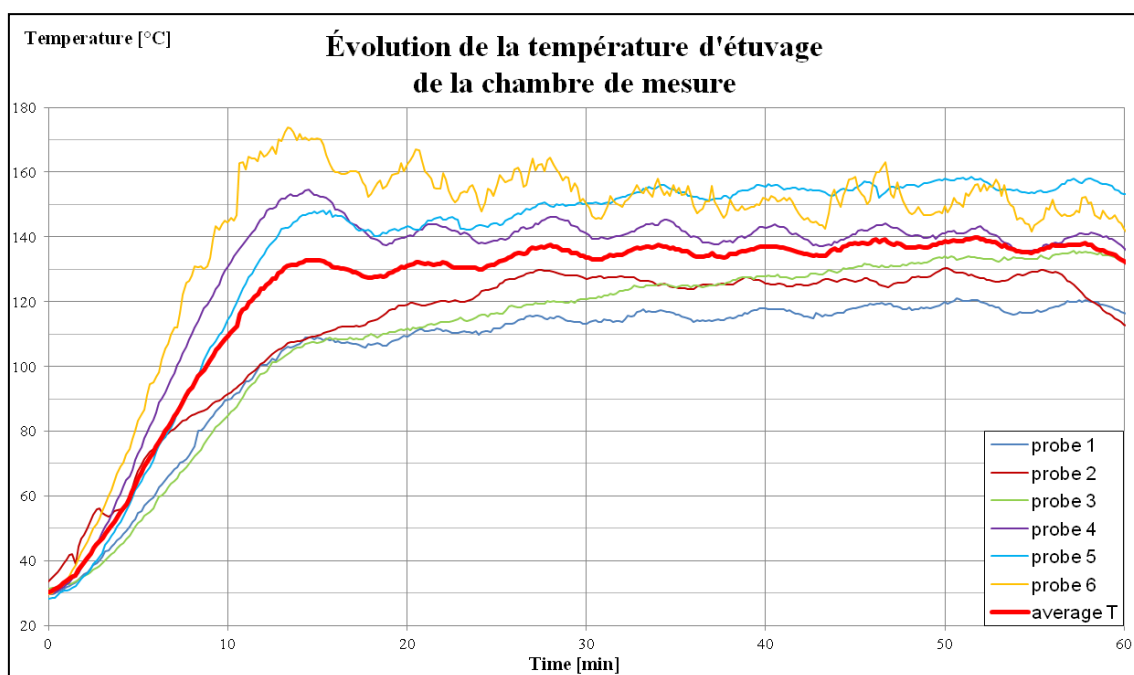


Figure 2.12 : graphique de l'évolution de la température de la chambre pendant l'étuvage. La température a été mesurée sur 6 endroits différents de la chambre (voir la position des sondes dans la figure 2.9). La courbe rouge indique la température moyenne calculée sur ces 6 points.

On observe que l'écart des températures entre les différents points de la chambre est conséquent (jusqu'à 60 °C) dans les premières minutes. Après le démarrage du contrôle des colliers chauffants, cet écart tend à se réduire pour devenir stable après environ 30 minutes. L'écart final est d'environ 40 °C avec une température moyenne d'environ 140 °C, ce qui nous paraît satisfaisant pour cette procédure d'étuvage.

Les émetteurs infrarouges ([40] et [41]).

Le système de chauffage des échantillons utilisé est composé d'un couple d'émetteurs infrarouges Heraeus. Comme détaillé dans la figure 2.13, il s'agit d'émetteurs infrarouges à ondes courtes (longueur d'onde de 1.0 μm à 1.4 μm , pour une température des filaments allumés entre 1800 °C et 2400 °C). Ces émetteurs sont à tubes jumelés de quartz (c'est-à-dire deux canaux chauffants) dotés des réflecteurs QRC (Quartz Reflective Coating). Ce type de réflecteur se compose de quartz opaque déposé directement sur l'émetteur, ce qui permet d'obtenir une émission ciblée et une grande efficacité de chauffage.

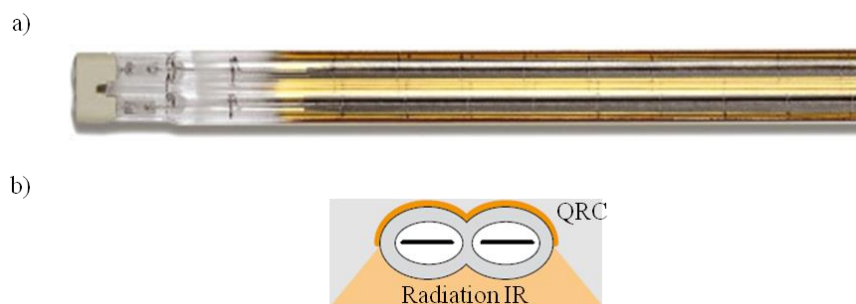


Figure 2.13 : a) image d'un émetteur IR ondes courts à tubes jumelés Hereaus ; b) schéma du principe de fonctionnement du réflecteur QRC [41].

À l'intérieur de la chambre, les émetteurs sont fixés de manière à avoir un chauffage le plus focalisé possible sur l'échantillon, compte-tenu de l'angle solide d'émission de 60° . Un schéma est présenté en figure 2.14 :

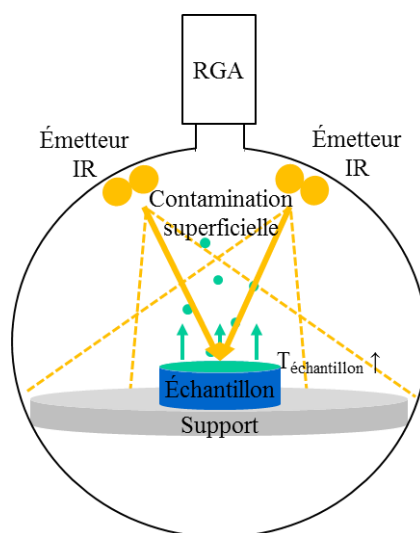


Figure 2.14 : schéma de la configuration du système de chauffage IR pour les échantillons à l'intérieur de la chambre.

Le chauffage infrarouge offre de nombreux avantages par rapport aux systèmes conventionnels, comme par exemple le chauffage par contact avec cartouches chauffantes :

- L'émission infrarouge n'exige ni contact ni milieu intermédiaire avec la pièce à chauffer ;
- L'émission est adaptée aux matériaux à chauffer ;
- Le chauffage est ciblé et limité à la période pendant laquelle il est nécessaire ;
- Les émetteurs sont caractérisés par une très faible inertie, ce qui permet un réglage efficace de la chaleur produite.

Toutes ces caractéristiques rendent le chauffage infrarouge particulièrement approprié aux conditions de travail nécessaires dans cette étude. Les concentrations très faibles des substances que l'on veut mesurer imposent d'opérer dans le domaine de l'UHV avec de conditions de propreté extrêmes, difficilement atteignables avec d'autres systèmes de chauffage, qui seraient moins efficaces et non sélectifs par rapport à l'échantillon (chauffage et, donc, incrément du dégazage des parois de la chambre aussi, etc.).

Les émetteurs utilisés peuvent fournir une puissance maximale de 900 W. Néanmoins, dans notre travail les émetteurs ne sont pas utilisés à pleine puissance. Cela pour avoir une évolution de la température assez graduelle pour nous permettre d'étudier l'évolution du dégazage des différentes masses en fonction de la température de l'échantillon.

La consigne de température pour les échantillons est de 90 °C. Cette valeur a été choisie après une série de mesure sur des échantillons métalliques (turbine et stator) en faisant varier la température des émetteurs. Notamment, nous avons choisi une température qui d'une part augmente suffisamment le dégazage des échantillons métalliques, objets de cette étude, et, d'autre part, peut être utilisée pour d'autres types d'échantillons sans les abimer. On rappelle que le banc de mesure est conçu pour l'analyse du dégazage des pompes turbo moléculaire et leurs composants, parmi lesquelles figurent des pièces en résine ou plastique (qui ne font pas l'objet de cette étude), qui ne peuvent pas être exposées à des températures trop hautes. De plus, on veut évaluer le dégazage de la pompe en conditions réelles et les températures atteintes par une pompe turbo moléculaire pendant le fonctionnement sont d'environ 120 °C pour la turbine et de 90 °C pour les pièces surmoulées, comme la pivoterie.

La mesure de la température est obtenue par une sonde Pt100 fixée par une vis au bord du support des échantillons, de manière à être toujours exposée à la radiation IR des émetteurs, comme montré schématiquement dans la figure 2.15 ci-dessous :

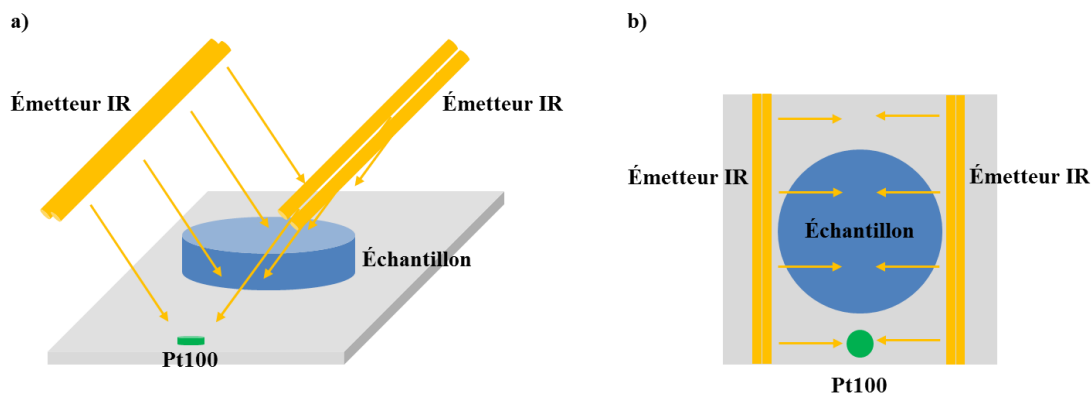


Figure 2.15 : schéma du système de support des échantillons avec le détail des positions de la sonde de température Pt100 et de l'échantillon : vues frontale a) et de haut b).

Le contrôle de la température est confié à un automate Wago qui gère l'alimentation des émetteurs de manière binaire. L'automate arrête l'alimentation des émetteurs une fois que la température mesurée par le capteur dépasse un seuil supérieur. De manière analogue, l'alimentation est réactivée quand la température mesurée redescend au-dessous d'un seuil inférieur. Les seuils supérieur et inférieur pour le contrôle de la température sont fixés respectivement à 91 °C et 89 °C, ce qui se traduit en une variation de la température réelle suite au contrôle entre 87 °C et 91 °C, comme on peut le voir sur la figure 2.16 :

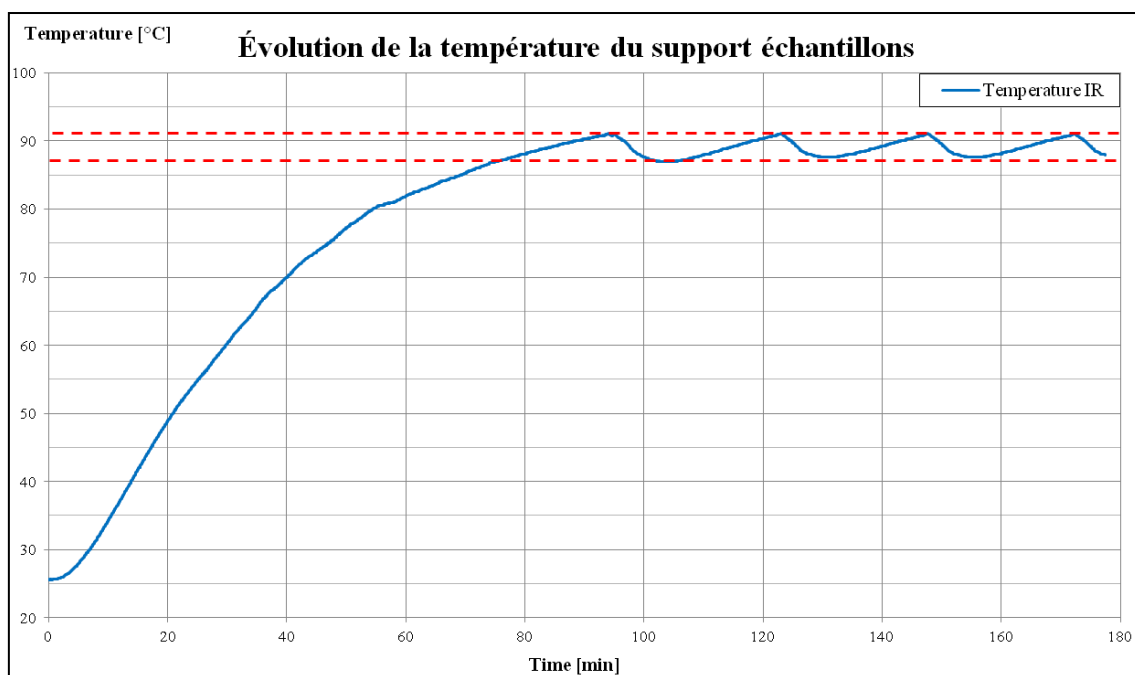


Figure 2.16 : graphique de la température du support des échantillons mesurée par la sonde Pt100 suite au chauffage IR. La température de contrôle est fixée à 90 °C, avec les seuils, supérieur et inférieur, fixés à 91 °C et 89 °C respectivement. En rouge, les limites réelles atteintes (87 °C et 91 °C).

Le graphique de figure 2.17 montre l'évolution de la température mesurée par la sonde suite au chauffage IR lorsque un échantillon de masse importante est présent sur le support :

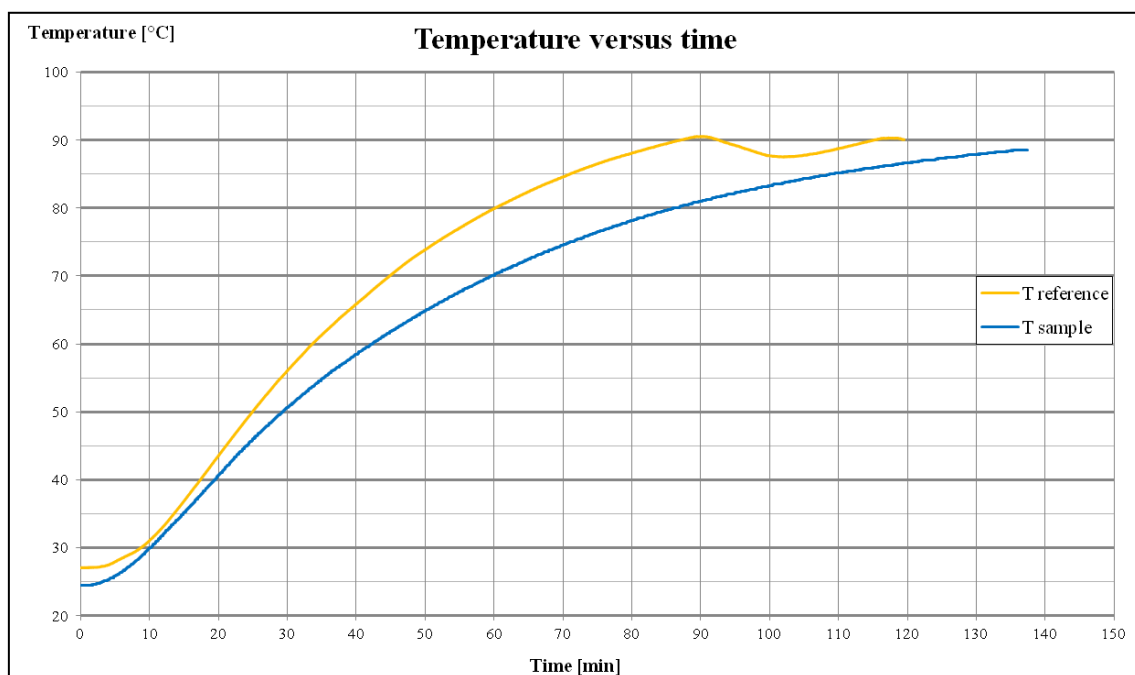


Figure 2.17 : graphique de la température du support en fonction du temps avec le chauffage IR activé. La courbe jaune décrit l'évolution de la température mesurée lors du chauffage du seul support. La courbe bleue décrit la température lors du chauffage de l'ensemble support + échantillon (stator complet de pompe ATH 2303 M).

On constate que lors de la mesure avec un échantillon de grande dimension, dans l'exemple un stator complet d'ATH 2303 M, la température monte plus lentement et n'atteint pas 90 °C au bout de deux heures. Cela peut être expliqué par le fait que le réchauffement du support affecte aussi la température mesurée par la sonde, bien que la sonde soit toujours exposée directement au rayonnement des émetteurs (voir le schéma dans la figure 2.15). Lors du chauffage avec un échantillon de masse importante sur le support (le stator d'ATH 2303 M a une masse comparable à celle du support), la masse totale (échantillon + support) qui est chauffée est beaucoup plus grande et donc l'évolution de la température plus lente. Cela se traduit par une valeur de la température mesurée par la sonde plus faible que dans le cas de chauffage IR sans échantillon. Au contraire, dans le cas d'échantillons de petite masse (par exemple une seule pale de stator), la variation de la masse totale est négligeable ; la présence d'un tel échantillon n'affecte donc pas la mesure de la température de la sonde Pt100.

Procédure d'étuvage.

Pour nettoyer efficacement une surface il est nécessaire de fournir de l'énergie pour favoriser le dégazage des composés résidus des contaminants préalablement adsorbés. Dans notre cas, cette énergie est fournie sous forme d'énergie thermique en étuvant le dispositif expérimental. Il est nécessaire que l'étuvage soit le plus uniforme possible pour éviter des phénomènes de migration de la contamination d'un endroit plus chaud vers une zone plus froide. Pour un étuvage efficace on doit donc chauffer toutes les parties du dispositif expérimental. Le système d'étuvage composé par les colliers et les cordons chauffantes est utilisé pour les parois de la chambre. Comme précédemment montré, on atteint une température moyenne sur la chambre d'environ 140 °C, avec une variabilité de ± 20 °C entre les différents endroits de la chambre. Le support des échantillons est étuvé par les émetteurs IR et atteinte une température d'environ 150 °C. Enfin, on dégaze aussi les filaments de la source d'ions du RGA en utilisant la procédure dédiée dans le logiciel. L'étuvage a lieu sous vide, à partir d'une pression mesurée par la jauge de 1E-6 mbar.

Pour évaluer la durée de l'étuvage nécessaire pour nettoyer le dispositif, nous avons utilisé la procédure suivante :

1. Remise à l'air et exposition de 2 minutes de la chambre à l'atmosphère ;
2. Étuvage d'une durée choisie. L'étuvage est démarré quand la pression dans la chambre atteint la valeur de 1E-6 mbar (mesurée par la jauge) ;
3. Attente de 15 heures après l'arrêt de l'étuvage, pour permettre une stabilisation complète de la température de la chambre à la température ambiante et une stabilisation de la pression dans la chambre autour de la pression limite, c'est-à-dire autour de 1E-9 mbar ;
4. Mesure RGA du dégazage de la chambre. Nous avons pris les valeurs moyennes des pressions partielles sur trois mesures consécutives.

Les résultats ont démontré qu'un étuvage de 4 heures est en général suffisant pour éliminer la contamination résiduelle issue de la remise à l'air de la chambre, comme on peut voir dans le spectre de masse de figure 2.18 :

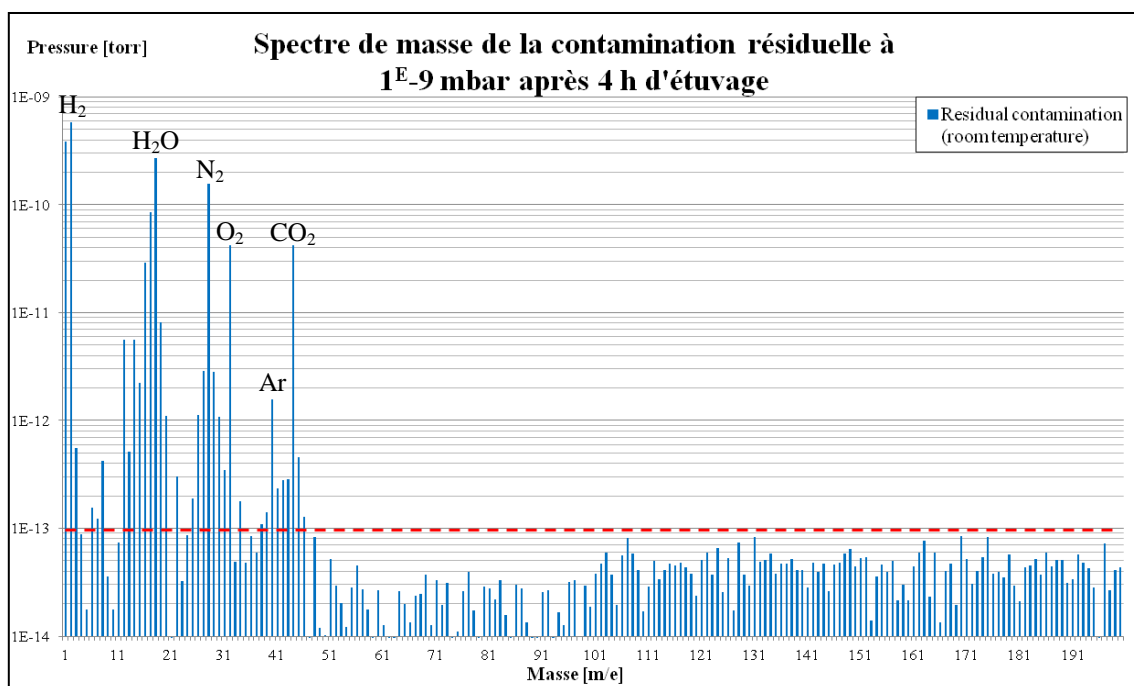


Figure 2.18 : spectre de masse de la chambre vide (à température ambiante) après 4 heures d'étuvage à environ 140 °C et à une pression totale dans la chambre de l'ordre de quelque 1E-9 mbar. Le spectre est donné par la moyenne sur trois mesures. En rouge la ligne qui indique la limite de sensibilité : $P = 1\text{E-}13$ torr.

En considérant la nature de la contamination objet de cet étude, notre attention se concentre plutôt sur les masses caractéristiques d'une contamination organique issue des produits utilisés dans le nettoyage des turbines et des stators (voir le paragraphe 3.1.3.2 « Étude des spectres de masse des composés résidus du nettoyage »). On observe que pour la gamme de masses les plus lourdes (au-dessus de 46 m/e) les valeurs des pressions partielles sont toutes plus basses que le seuil de sensibilité fixée à $1\text{E-}13$ torr. Les valeurs de pression dans cette gamme de masses sont donc issues du bruit du fond de la mesure. Pour les masses les plus légères les valeurs sont aussi très faibles. Notamment, on observe que les masses 39, 41 et 43, associées à une contamination organique et donc objets de cette étude, ont des valeurs très proches de la limite de sensibilité.

Nous pouvons donc considérer qu'une durée de 4 heures est suffisante pour éliminer la contamination résiduelle dans le dispositif expérimental. Lorsqu'une mesure de contrôle après étuvage met en évidence la présence d'une contamination résiduelle, un deuxième étuvage sera effectué.

2.1.3 Procédure de mesure RGA

La procédure de mesure RGA adoptée dans cette étude se compose principalement de trois étapes :

1. Étuvage sous vide (démarrage à $P = 1\text{E-}6$ mbar) du dispositif expérimental ;
2. Mesure (à température ambiante et $P \approx 1\text{E-}9$ mbar), la chambre étant vide pour évaluer la présence d'une contamination résiduelle. L'évaluation est faite sur la moyenne de 3 mesures de la gamme de masses complète ;
3. Mesure en présence d'échantillon (ou de la référence selon le cas). Le chargement de l'échantillon comporte la remise à l'air de la chambre pour un temps $t \leq 2$ minutes (remise à l'air aussi dans le cas de la mesure de la référence).

Les détails sur le système d'étuvage et la durée de cette étape ont déjà été discutés dans le paragraphe précédent. Si la mesure pour la chambre vide après l'étuvage ne révèle pas de traces d'une contamination résiduelle, on peut procéder à la mesure de l'échantillon ou de la référence. Dans le cas contraire, un nouvel étuvage devient nécessaire.

Après l'utilisation du RGA il faut attendre au moins une demi-heure pour pouvoir effectuer la remontée à pression atmosphérique et la remise à l'air de la chambre, pour permettre aux filaments de la source de l'instrument de se refroidir. Après avoir isolé la chambre du pompage primaire par la fermeture de la vanne, la pompe turbo est arrêtée et la vanne de l'injection d'azote propre (en bouteille) est ouverte. Une fois que la pression dans la chambre, mesurée par la jauge à cathode chaude, a atteint la pression atmosphérique ($P = 1$ bar), la vanne tiroir peut être ouverte pour introduire les échantillons (ou pour la remise à l'air dans le cas de la mesure de la référence). Pendant l'introduction des échantillons, la vanne pour l'injection d'azote est gardée ouverte pour réduire autant que possible l'entrée de l'air du laboratoire dans la chambre. Après avoir fermé la vanne tiroir, la vanne de l'injection d'azote est fermée, celle du pompage primaire ouverte et la pompe turbo redémarrée. Quand la pression dans la chambre atteint la valeur de $1E-5$ mbar, les filaments du RGA sont allumés pour le dégazage. Quand la pression atteint $1E-6$ mbar, la mesure RGA est démarrée, le chauffage IR allumé (selon le cas) et les acquisitions de la pression (mesurée par la jauge) et de la température du support sont lancées.

Les détails de la mesure RGA sont présentés dans les paragraphes suivants.

Mesure RGA sur la gamme complète de masses.

Pour la première partie de l'étude, nous avons décidé d'adopter une mesure avec un scan complet de toute la gamme de masses détectables par le Hiden 201 RC. Cela nous permet d'observer les pressions partielles pour chaque masse, mais ce choix nécessite une durée de mesure importante afin d'effectuer le balayage complet de la gamme de masses. De plus, l'instrument a une sensibilité optimale sur quatre décades de pression, [$1E-(X-1)$; $1E-(X+3)$], autour de la valeur de pression de référence de la mesure ($1E-X$ torr), choisie par l'utilisateur. Compte-tenu de l'écart important entre les valeurs de pression partielle associée aux différents ions, jusqu'à plusieurs ordres de grandeur, nous avons donc décidé de diviser le scan en quatre parties, avec des échelles de mesure différentes :

1. 1 à 44 a.m.u. $\rightarrow P_{\text{référence}} = 1E-7$ torr, sensibilité : [$1E-6$ torr ; $1E-10$ torr] ;
2. 1 à 44 a.m.u. $\rightarrow P_{\text{référence}} = 1E-10$ torr, sensibilité : [$1E-11$ torr ; $1E-13$ torr] ;
3. 45 à 100 a.m.u. $\rightarrow P_{\text{référence}} = 1E-11$ torr, sensibilité : [$1E-10$ torr ; $1E-13$ torr] ;
4. 101 à 200 a.m.u. $\rightarrow P_{\text{référence}} = 1E-12$ torr, sensibilité : [$1E-11$ torr ; $5E-14$ torr].

Le temps nécessaire pour ce scan complet de la gamme de masses a une durée totale d'environ 4 minutes et 30 secondes, c'est-à-dire une mesure de la pression partielle de chaque ion toutes les 4 minutes et 30 secondes environ. Ce temps paraît être trop long pour une description détaillée des taux de désorption, comme on peut voir dans le graphique de figure 2.19, ci-dessous, qui montre la comparaison entre les pressions totales de la chambre données par la jauge et par la somme de toutes les pressions partielles mesuré par le RGA :

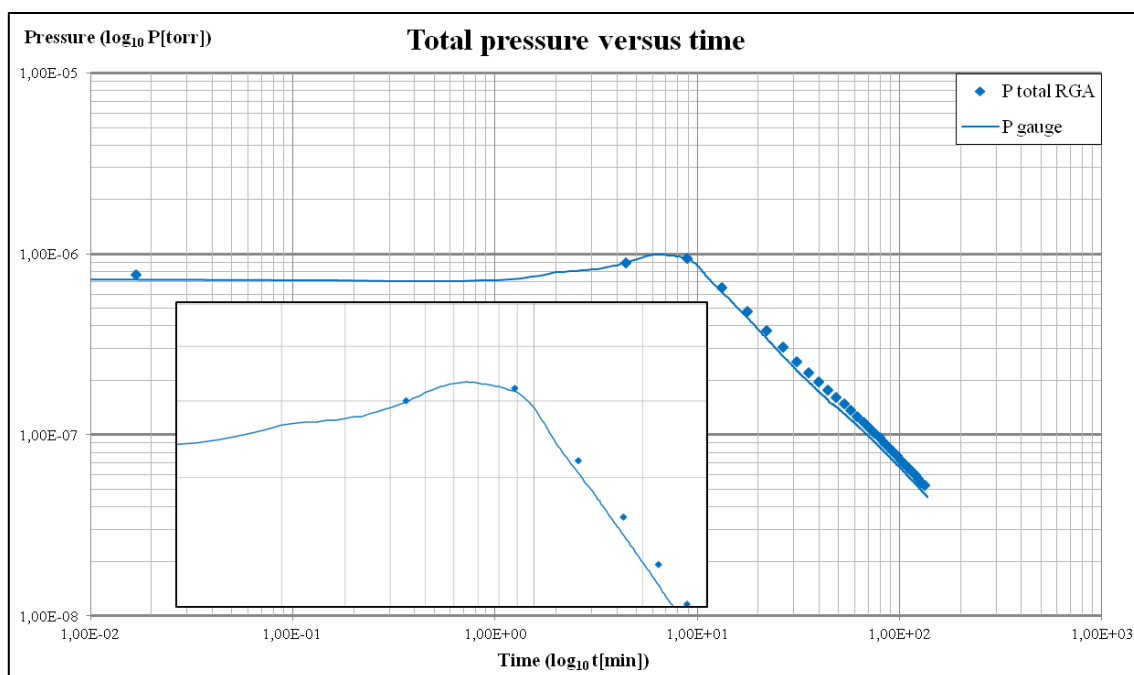


Figure 2.19 : suivi de la pression totale dans la chambre mesurée par RGA (somme de toutes les pressions partielles) et par la jauge à cathode chaude. La mesure se réfère à un test avec un stator après nettoyage et avec chauffage IR de l'échantillon.

Or, on peut noter (voir la fenêtre dans le graphique) que dans les 10 premières minutes, la pression mesurée par la jauge, qui a un temps d'échantillonnage de 10 secondes, présente une légère oscillation avant d'atteindre un maximum 6 ou 7 minutes environ après le début de la mesure. Au contraire, dans la mesure RGA on ne peut pas s'apercevoir de l'oscillation initiale. De plus on voit le maximum de pression après 9 minutes environ, quand la pression mesurée par la jauge est déjà en train de diminuer.

On se rend donc compte que le temps nécessaire pour un scan complet de la gamme de masses est trop long pour garantir une description détaillée de l'évolution des taux de dégazage. La solution pour réduire la durée du cycle de mesure sans perdre en sensibilité peut être de réduire le nombre des masses mesurées. Néanmoins, avant de pouvoir réduire la gamme des masses mesurées, il est nécessaire de bien caractériser les spectres de masse associés au nettoyage, c'est-à-dire qu'il faut identifier les ions les plus représentatifs des propriétés physico-chimique du processus.

Mesure RGA sur 7 masses.

Pour choisir un nombre convenable de masses nous nous sommes servi des résultats obtenus lors de l'étude du processus de nettoyage (voir le paragraphe 3.2 « Étude du processus de nettoyage des pièces en aluminium de pompe ATH 2303 M »).

Sur la base de ces résultats, nous avons décidé de limiter la mesure à seulement 7 pics (voir le paragraphe 3.1.3.2 « Spectres de masse des composés organiques résidus du nettoyage, d'après la base de données du NIST » pour plus de détails) :

- le pic 18 : comme pic de référence par rapport à la mesure de la jauge à cathode chaude. (Nous rappelons que, dans les premières heures, le dégazage de l'eau est environ 85% du dégazage total). La pression de référence pour l'acquisition est fixée à 1E-7 torr ;

- les pics 59, 60, 73, 88 et 101 que l'on peut associer directement à certains composés présents dans les lessives utilisées dans le nettoyage (deuxième groupe). La pression de référence pour les acquisitions des pics est fixée à $1\text{E-}11$ torr ;
- le pic 99 : comme représentant du groupe de pics liés à une contamination carbonée plus générique. On a choisi ces pics car dans la gamme des masses > 90 a.m.u. les valeurs des ions pour la référence sont toujours négligeables et donc on peut bien supposer que la présence de ce pic soit due uniquement à l'échantillon mesuré. La pression de référence pour l'acquisition est fixée à $1\text{E-}11$ torr.

Ainsi, la durée pour un scan complet des 7 ions est d'environ 30 secondes, comparable avec le temps d'échantillonnage de la jauge (10 secondes), ce qui permet de suivre l'évolution de la pression des masses analysées de façon beaucoup plus détaillée par rapport à la mesure de la gamme complète de masses, comme on peut bien voir dans la figure 2.20 ci-dessous :

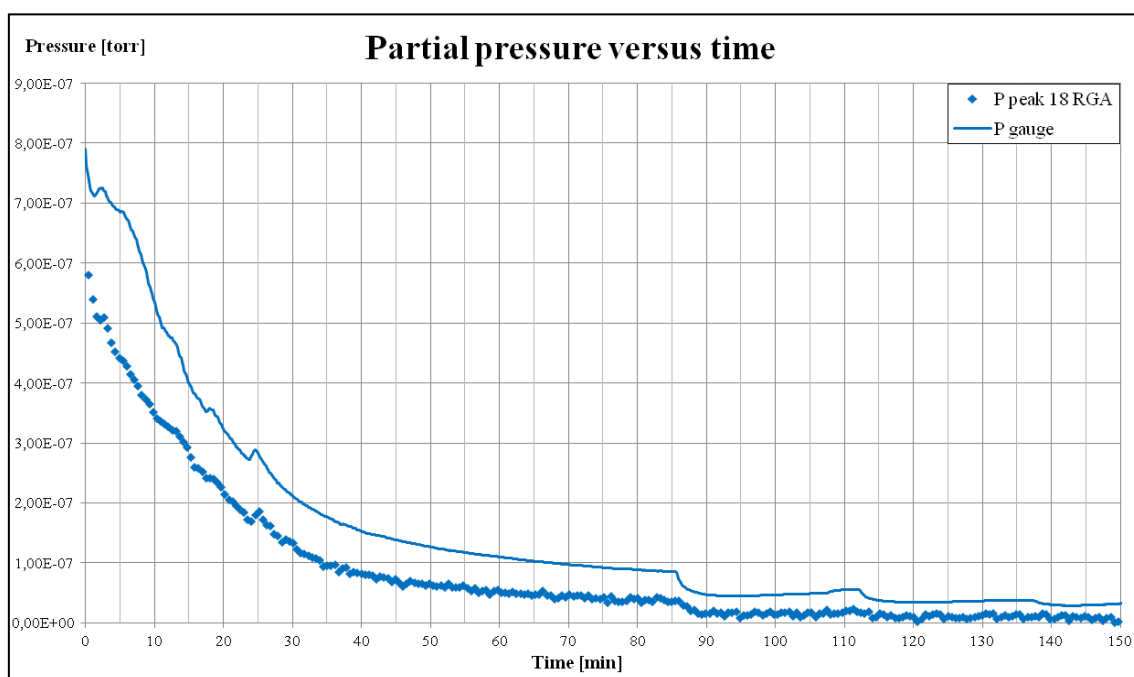


Figure 2.20 : graphique de l'évolution de la pression pour la mesure d'un échantillon de stator après nettoyage. La courbe pointillée suit l'évolution de la masse 18 mesurée par RGA alors que la courbe pleine suit la pression totale mesurée par la jauge.

D'abord, il faut souligner que dans les premières heures de pompage la masse 18 représente la contribution très majoritaire à la pression totale dans la chambre. On peut donc comparer l'évolution de la masse 18 mesurée par RGA avec celle de la pression totale mesurée par la jauge. On constate que la nouvelle durée du cycle de mesure RGA permet de bien suivre la variation de la pression partielle. En fait, la comparaison entre la courbe mesurée par RGA de la masse 18 et la courbe de la pression totale mesurée par la jauge montrent les mêmes maximums en correspondance avec les mêmes temps de pompage.

Concernant la durée du cycle de mesure, les tests effectués (voir aussi le paragraphe 3.2.3.3 « Étude de la contamination résiduelle en fonction de la procédure de séchage (comparaison du séchage à l'air chaud et séchage à l' N_2 à température ambiante) ») montrent qu'une durée du cycle de mesure d'environ 30 secondes est assez courte pour pouvoir détailler suffisamment l'évolution de la pression des ions analysés.

Reproductibilité de la procédure de mesure et du nettoyage « in vitro ».

Pour pouvoir étudier les effets de la contamination résiduelle sur le dégazage en s'affranchissant de la variabilité intrinsèque à la procédure de mesure, nous avons évalué la reproductibilité de la procédure RGA mise au point dans cette étude. Pour cela nous avons calculé la variabilité des résultats sur 5 mesures de la référence, dans des conditions instrumentales équivalentes. Ensuite, nous avons aussi évalué la reproductibilité du processus de nettoyage « in vitro » objet de cette étude. Dans ce cas, nous avons comparé les résultats de 3 mesures sur des échantillons ayant subi le même nettoyage. Ces tests ont été faits à température ambiante pour s'affranchir ici de la variable température.

Pour l'étude de la reproductibilité de la procédure de mesure, les cinq mesures de la référence ont été faites sur la gamme complète de masses. Il faut noter que, quand la valeur de la pression partielle s'approche de la limite de sensibilité de la mesure ($1\text{E-}13$ torr), la contribution du bruit du fond de l'instrument devient importante et la mesure très bruitée et peu fiable. Cela concerne principalement les masses les plus lourdes. Pour l'évaluation nous nous sommes donc limités à la pression totale et aux ions dont le signal est plus intense, en cherchant de prendre en compte aussi les ions caractéristiques du nettoyage. Les masses prises en compte sont donc : 18, 28, 32, 44 et 41 et 43 (pour les masses caractéristiques du nettoyage). Le tableau 2.1 montre les résultats de ce test :

Ion	Gamme de pressions de la valeur moyenne [torr]	Écart type moyenne [%]
18	$1\text{E-}7 \rightarrow 1\text{E-}8$	13.5
28	$1\text{E-}7 \rightarrow 1\text{E-}10$	7.1
32	$1\text{E-}9 \rightarrow 1\text{E-}10$	13.6
44	$1\text{E-}7 \rightarrow 1\text{E-}10$	12.2
41	$1\text{E-}11 \rightarrow 1\text{E-}13$	13.9
43	$1\text{E-}11 \rightarrow 1\text{E-}12$	10.4
P tot	$1\text{E-}6 \rightarrow 1\text{E-}8$	12.8

Tableau 2.1 : tableau récapitulatif du test de reproductibilité sur 5 mesures de la référence sans IR.

On observe que la variabilité de la mesure pour les ions considérés et pour la pression totale est assez faible, avec des valeurs de l'écart type pourcentage qui varient entre 7.1% et 13.9%. Il nous paraît donc raisonnable de considérer une variabilité de la procédure de mesure sans chauffage IR, avec une approximation par excès, de 15%.

Pour l'évaluation de la variabilité du processus de nettoyage « in vitro », nous avons étudié la reproductibilité sur 3 mesures avec échantillon. Les échantillons sont constitués par 3 pales de stator nettoyées « in vitro » chacun. Chaque échantillon a été mesuré 1 jour après sa préparation, c'est-à-dire 1 jour après avoir subi le nettoyage. L'évaluation a été faite pour la mesure sur 7 masses seulement. Le tableau 2.2 présente les résultats du test de reproductibilité pour la mesure avec échantillon :

Ion	Gamme de pressions de la valeur moyenne [torr]	Écart type moyenne [%]
18	1E-7 → 1E-8	2.2
59	1E-11 → 1E-12	11.4
60	1E-10 → 1E-11	15.2
73	1E-11 → 1E-12	15.7
88	1E-11 → 1E-12	11.6
99	1E-12 → 1E-13	12.6
101	1E-11 → 1E-12	15.7

Tableau 2.2 : tableau récapitulatif du test de reproductibilité sur 3 mesures avec échantillon sans IR.

On observe que les pressions partielles sont toutes dans une gamme assez élevée pour permettre une évaluation fiable. La variabilité de la mesure avec un échantillon après nettoyage ne s'écarte pas trop de celle de la référence. L'écart type moyenne maximale est en fait de 15.7%.

En conclusion, nous pouvons donc considérer la variabilité de la procédure de mesure RGA utilisée dans cette étude (étuvage + mesure de la contamination résiduelle + mesure) inférieure à 15%. Pour le processus de nettoyage « in vitro », nous pouvons considérer sa variabilité, évaluée par la procédure RGA, inférieure à 16%.

2.2 La chromatographie en phase gazeuse : TD-GCMS/FID ([42])

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer des composés de nature diverse d'un mélange. Le mélange à analyser est d'abord vaporisé (d'où la dénomination de la technique) à l'entrée d'une colonne spécifique, gardée à une température légèrement supérieure à la température d'ébullition des composés. Il s'agit d'un tube plus ou moins long qui contient une substance active appelée « phase stationnaire », caractérisée par une grande affinité avec les composés à analyser. Le mélange vaporisé est injecté dans la colonne à l'aide d'un flux de gaz appelé « gaz porteur ». Le gaz porteur doit être inerte vis-à-vis les composés à analyser ainsi que la phase stationnaire ; il y a quatre type de gaz utilisés d'habitude : hélium, hydrogène, azote et argon. Le gaz porteur véhicule les composés à travers la colonne jusqu'à la sortie, où est positionné le système de détection.

La différence d'affinité des composés envers la phase stationnaire permet de séparer les différents composés et d'en retenir certains à l'intérieur de la colonne plus ou moins longtemps par rapport aux autres (phénomène dénommé « rétention chromatographique »). Les différents composés sortent donc de la colonne les uns après les autres, décalés d'un temps, dénommé « temps de rétention », qui est fonction de l'affinité des molécules avec la phase stationnaire, et chacun d'entre eux est détectés par le système de détection.

Ils existent plusieurs types de détecteurs qui utilisent des principes de détection différents et qui souvent sont utilisés simultanément. Dans le dispositif utilisé pour les analyses présentées dans notre étude, la chromatographie en phase gazeuse est accouplée à un spectromètre de masse (MS) et à un détecteur par ionisation de flamme (FID). Ce type d'analyse est donc appelé TD-GCMS/FID (en anglaise, Thermal Desorption - Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry and Flame Ionisation Detection). Pour la spectrométrie de masse, la technique a été présentée en détail dans les paragraphes précédents. Pour la détection par ionisation de flamme, il s'agit de la détection des ions formés suite à la combustion de composés organiques par une flamme d'hydrogène. La génération de ces ions est proportionnelle à la concentration des espèces organiques dans le flux du gaz analysé, ce qui

rend la détection par ionisation de flamme une technique utile pour une analyse quantitative. En général, cette technique est très sensible aux molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais la présence d'atomes d'autre nature en réduit la sensibilité (par exemple, le dioxyde de carbone n'est pas détecté par le FID). Pour les hydrocarbures, les facteurs de réponse sont égaux au nombre des atomes de carbone dans les molécules.

La procédure d'analyse TD-GCMS/FID se compose de deux parties et elle est montrée dans le schéma de figure 2.21 ci-dessous.

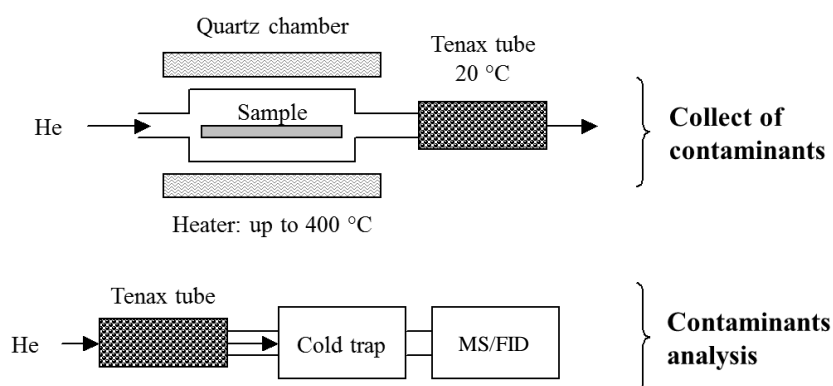


Figure 2.21 : schéma du principe d'analyse TD-GCMS/FID [42].

Dans la première étape, l'échantillon est chauffé à 350 °C dans une chambre de désorption, ce qui favorise la thermodésorption des contaminants présents sur la surface de l'échantillon. Les contaminants ainsi désorbés sont entraînés grâce à un flux de gaz inerte, notamment Helium, à travers un tube d'acier inoxydable rempli d'absorbant Tenax[®] servant de piège. Les molécules sont donc piégées par le tube de Tenax[®] qui est gardé à 20 °C pendant l'échantillonnage.

Dans la deuxième étape, les composés préalablement collectés sont thermodésorbés du tube de Tenax[®] et analysés par GC-MS/FID (Autosystem chromatograph and Turbomass spectrometer de Perkin Elmer). Les composés ainsi désorbés sont injectés simultanément avec un gaz porteur dans une colonne chromatographique pour leur séparation (GC). La colonne chromatographique (BPX5-60 m-0.25 mm-0.25 µm par SGE) et les conditions d'analyse, comme par exemple le gaz de transport, la variation de température, etc., ont été choisis pour une analyse de molécules organiques avec un nombre d'atomes de Carbone entre 6 et 24. A la sortie de la colonne, le flux est séparé entre un spectromètre de masse (MS) pour l'identification des composés et un détecteur par ionisation de flamme (FID) pour une quantification précise.

Toutes les analyses chromatographiques présentées dans notre étude (voir le chapitre 3) ont été réalisées au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) de Grenoble, au laboratoire LETI (Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information).

2.3 La spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) ([43] - [47])

Principe général.

La spectroscopie de photoémission est une technique quantitative d'analyse chimique de surface qui mesure la composition élémentaire et les états chimique et électronique des éléments qui se trouvent dans un matériau. Elle utilise la photo ionisation et l'analyse de la distribution des énergies cinétiques des photoélectrons émis pour étudier la composition et l'état électronique des atomes de la surface d'un échantillon. Le principe à la base de la spectroscopie de photoémission est l'effet photoélectrique. Le processus de photoémission peut être décrit par un modèle en trois étapes :

1. Excitation optique d'un électron de cœur depuis un état électronique initial vers un état final. Le phénomène est provoqué par l'absorption d'un photon X d'énergie $h\nu$ par un atome du solide, qui provoque l'ionisation de l'atome et l'émission d'un électron de cœur ;
2. Propagation de l'électron excité vers la surface : pendant ce trajet le photoélectron peut être sujet à des phénomènes de scattering élastiques et/ou inélastiques ;
3. Emission de l'électron du solide au vide. L'électron traverse la surface.

L'énergie cinétique du photoélectron mesurée, E_C , permet d'accéder à l'énergie de liaison, E_L , caractéristique du niveau électronique d'origine du photoélectron et, par conséquent, à la nature de l'atome et à son environnement chimique. Pour mieux comprendre cela, il suffit de considérer le bilan énergétique du processus de photoémission (faire référence au diagramme énergétique de figure 2.22). En effet, la conservation de l'énergie lors du processus de photo ionisation demande que la condition suivante soit satisfaite :

$$h\nu = E_L + \Phi + E_C. \quad [43]$$

Dans la formule, $h\nu$ indique l'énergie du photon X absorbé par l'atome. Cette énergie est connue, en étant déterminée par la source X utilisée. Le terme à droite est donné par la somme de l'énergie de liaison du niveau de cœur d'origine du photoélectron (énergie considérée par rapport au niveau de Fermi), E_L , du travail de sortie de la surface, Φ , et de l'énergie cinétique du photoélectron, E_C . La mesure par le spectromètre de l'énergie cinétique E_C du photoélectron permet donc d'accéder à l'information sur l'énergie de liaison du niveau de cœur :

$$E_L = h\nu - E_C - \Phi. \quad [43]$$

L'énergie de liaison du niveau électronique, E_L , dont est issu le photoélectron est caractéristique de l'élément chimique et de son environnement chimique (type de liaison chimique, degrés d'oxydation, etc.). C'est donc l'accès à l'information sur l'énergie de liaison qui détermine la capacité de l'XPS à identifier la composition chimique de l'échantillon et son environnement de liaison.

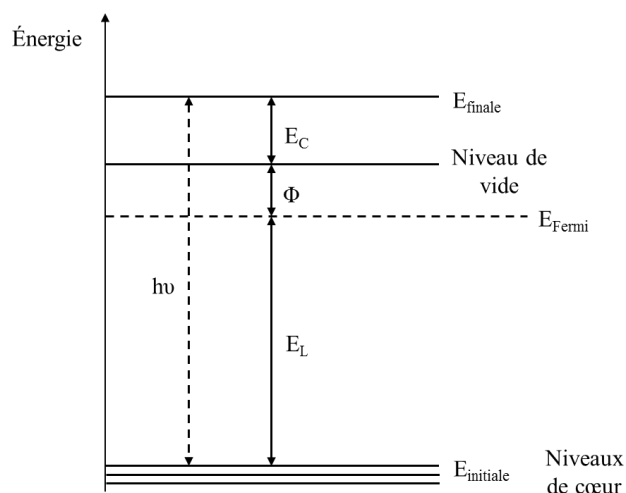


Figure 2.22 : diagramme énergétique du processus de photoémission.

La profondeur de l'analyse XPS dépend du libre parcours moyen inélastique (IMFP), λ , des photoélectrons dans la couche analysée. L'IMFP représente la distance moyenne entre deux collisions où le photoélectron perd de l'énergie. En effet, la probabilité, P , pour un photoélectron de quitter le solide sans perte d'énergie et, donc, d'être détecté est donnée par :

$$P \propto \exp(-d/\lambda(E) \cos \theta). \quad [43]$$

Dans la formule ci-dessus, d indique la profondeur dont est issu le photoélectron et θ est l'angle de capture des photoélectrons. Il faut noter aussi que le libre parcours moyen inélastique est dépendant de l'énergie cinétique des photoélectrons. On voit bien que la quasi-totalité des photoélectrons mesurés ($> 95\%$) proviennent de la couche superficielle d'une épaisseur de $3\lambda(E)\cos\theta$. Au-delà de cette valeur, les photoélectrons sont pratiquement tous écrantés. En considérant le fait que les photoélectrons ont généralement un libre parcours moyen inélastique très court, l'ordre de grandeur typique de la profondeur d'analyse est donc de quelques dizaines de Ångströms. Cette caractéristique fait de l'XPS une technique de caractérisation sensible à la surface des échantillons.

De plus, la spectrométrie XPS permet d'accéder à une information quantitative. En effet, l'intensité des pics (l'aire) est directement liée à la concentration des éléments dans la région mesurée. En particulière, l'intensité des pics est fonction de :

- La concentration atomique de l'élément chimique considéré ;
- La section efficace de photo ionisation ;
- La transmission de l'analyseur.

La mesure de l'aire des pics permet donc de quantifier, avec une précision moyenne cependant, les éléments chimiques présents dans la couche superficielle de l'échantillon.

Description du dispositif.

Les analyses XPS décrites dans le chapitre 3 ont été réalisées au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM) du CNRS, implanté sur le site du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) de Grenoble.

L'instrument utilisé pour cette étude est un spectromètre Thermo Fisher Scientific Theta 300 PARXPS (voir la figure 2.23 ci-dessous). La source X utilisée est une source à anode en Aluminium monochromatique à 1486,6 eV. La mise en œuvre de l'analyse XPS a lieu dans l'ultra vide, à une pression de l'ordre de $1\text{E-}9$ mbar, pour permettre le fonctionnement de la source X et de l'analyseur d'une part et pour limiter l'adsorption des molécules polluantes sur la surface de l'échantillon, d'autre part. L'instrument permet d'utiliser des tailles de faisceau allant de 20 jusqu'à 400 μm . Enfin, et surtout, le Theta 300 présente une caractéristique spécifique d'analyse angulaire parallèle. Il s'agit de la possibilité d'acquérir en parallèle, et sans aucun tilt des échantillons des signaux de photoémission à des angles d'émission de 20° jusqu'à 80° grâce à l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel. L'information angulaire est ainsi disponible très facilement en une seule analyse, contrairement à un système XPS classique où il faut tilter l'échantillon à chaque analyse pour faire varier l'angle de photoémission.

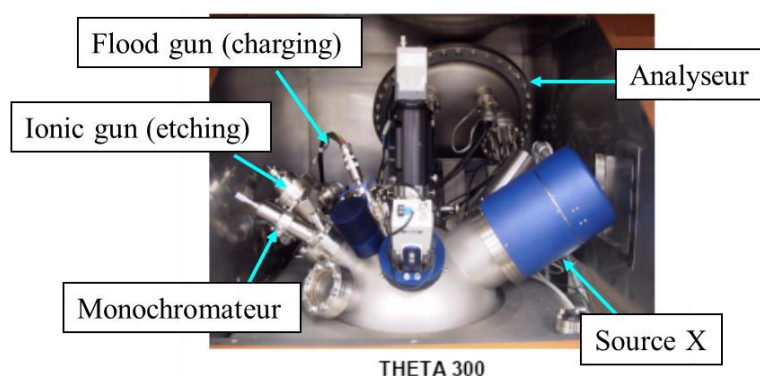


Figure 2.23 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'analyse XPS [46].

Les pales analysées dans cette étude ont été introduites dans la chambre de mesure grâce à un wafer de silicium de 300 mm, sur lequel on a fixé les échantillons à l'aide d'un ruban adhésif spécifique (Kapton®).

Compte-tenu de la nature des échantillons, nous avons choisi comme énergie de référence pour les analyses celle caractéristique du pic de l'oxyde d'aluminium, c'est-à-dire 74.5 eV. Tous les spectres ont donc été recalés en énergie pour centrer le pic associé à l'oxyde d'aluminium sur la valeur de 74.5 eV. Dans les analyses présentées dans le chapitre 3, nous nous sommes concentrés principalement sur les spectres des régions électroniques de l'aluminium, du carbone et de l'oxygène. Ces éléments représentent les éléments les plus significatifs permettant de caractériser la nature carbonée de la contamination objet de cette étude.

Analyse résolue en angle.

En utilisant l'analyse XPS résolue en angle (ARXPS), il est possible d'accéder à une information chimique résolue en profondeur. En particulier, l'analyse ARXPS permet de caractériser une surface en termes de profondeur relative des éléments chimiques superficiels aussi bien que d'épaisseur des couches minces qui forment la surface. Cette caractérisation en profondeur est possible grâce au traitement des données ARXPS basé sur le modèle présenté ci-dessous.

L'intensité du signal des photoélectrons émis par une couche d'atomes située à une profondeur d de la surface en direction parallèle à la normale à la surface est contrôlée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_z = I_0 \exp(-d/\lambda). \quad [46]$$

Dans cette formule, I_0 est l'intensité totale du signal émis par la couche d'atomes, λ est le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons et $\exp(-d/\lambda)$ est le facteur d'atténuation dû au phénomène du scattering inélastique des électrons. Comme déjà discuté avant, c'est ce phénomène, décrit par λ , qui définit la sensibilité de surface de l'XPS.

Quand les électrons sont recueillis à un angle θ différent de 0° , défini par rapport à la normale à la surface à analyser, la profondeur d'analyse diminue donc d'un facteur égal à $\cos(\theta)$, comme mis en évidence par la figure 2.24 ci-dessous :

$$I_z = I_0 \cos \theta \exp(-d/\lambda \cos \theta) \quad [46]$$

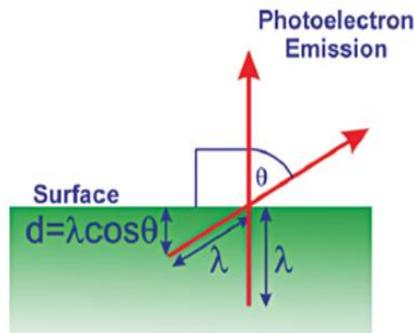


Figure 2.24 : schéma de l'effet de la variation de l'angle θ de capture des photoélectrons sur la profondeur d'analyse [46].

En faisant varier l'angle θ de capture des photoélectrons, il est donc possible d'obtenir une analyse résolue en profondeur de l'échantillon. Notamment, un angle de capture rasant la surface permet d'augmenter la sensibilité de l'analyse à la surface, contrairement à un angle de capture droit, qui permet d'effectuer une analyse plus en profondeur, comme exemplifié dans la figure 2.25 ci-dessous :

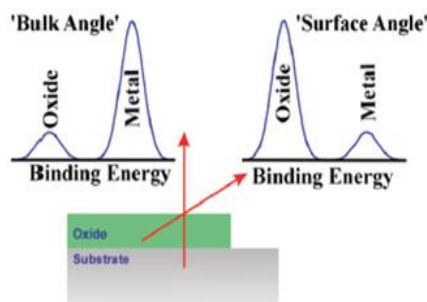


Figure 2.25 : figure des différents spectres obtenus pour le même échantillon en variant l'angle θ de capture [46].

La mesure ARXPS ne permet pas seulement de mettre en évidence sélectivement les contributions des différentes couches, mais aussi de faire une véritable évaluation de la profondeur relative des différents éléments chimiques ainsi que de calculer les épaisseurs des couches superficielles. Les deux analyses sont présentées ci-dessous.

Évaluation de la profondeur relative.

Cette méthode permet d'ordonner dans un graphique les éléments chimiques qui constituent la surface de l'échantillon en fonction de leur profondeur. Elle ne fournit pas des mesures d'épaisseur ni de profondeur, mais la position relative des espèces chimiques. Le graphique de la profondeur relative des différents éléments chimiques est créé à partir du logarithme du rapport entre l'aire du pic mesurée à l'angle de capture rasant la surface et celle mesurée à l'angle droit pour chaque composante chimique. La figure 2.26 ci-dessous montre un exemple de graphique des profondeurs relatives :

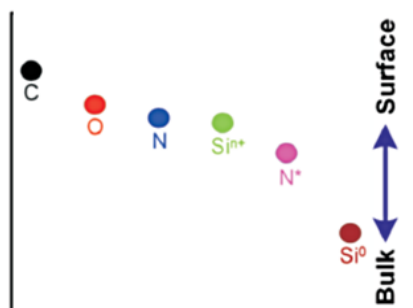


Figure 2.26 : exemple de graphique de la profondeur relative pour une couche d'oxynitride de silicium sur silicium [46].

Dans l'exemple on peut bien voir la présence de carbone, un contaminant superficiel, sur la surface alors que le silicium est l'élément plus en profondeur dans la structure. De plus, on peut voir au milieu la couche d'oxynitride de silicium, avec le détail des deux états chimique du nitrogène, chacun à une profondeur relative différente. Il faut souligner que la création de ce graphique se base uniquement sur la dépendance de l'émission des photoélectrons par l'angle θ de capture. Il s'agit donc d'un type d'analyse direct des caractéristiques de la surface qui ne nécessite pas l'utilisation d'un modèle théorique ni de la connaissance des constantes physiques des matériels analysés.

Évaluation de l'épaisseur équivalente des couches.

La mesure XPS résolue en angle peut être utilisée aussi pour caractériser de manière quantitative la structure de la surface de l'échantillon. En particulier, il est possible de calculer les épaisseurs des couches superficielles à partir du rapport des aires des pics de photoémission venant du substrat et ceux venant de la couche mince, comme expliqué dans le modèle présenté ci-dessous.

On considère donc la couche mince de matériel A et épaisseur d_A montré dans la figure 2.27 :

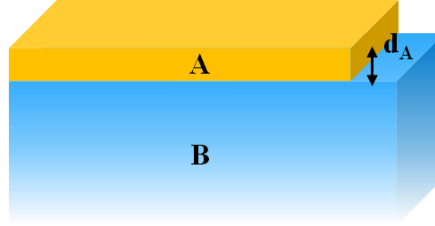


Figure 2.27 : modélisation de la surface utilisée pour le calcul de l'épaisseur d'une couche mince : une couche mince, d'épaisseur d_A , de matériau A sur un substrat de B.

Le signal venant de la couche mince du matériau A peut être exprimé par :

$$I_A = I_A^\infty \cos \theta [1 - \exp(-d_A/\lambda \cos \theta)]. \quad [46]$$

Dans cette formule, I_A indique le signal mesuré venant de la couche de A et I_A^∞ le signal venant d'un potentiel couche épaisse de A. Le signal dû au substrat B est donné par le signal venant du substrat, I_B^∞ , diminué par le facteur d'atténuation lié à la présence de la couche A :

$$I_B = I_B^\infty \cos \theta [\exp(-d_A/\lambda \cos \theta)]. \quad [46]$$

Après avoir défini les grandeurs $R = I_A/I_B$ et $R^\infty = I_A^\infty/I_B^\infty$ et en supposant que tous les libres parcours moyens inélastiques sont égales, de le rapport de ces deux signaux on obtient :

$$\ln(1 + R/R^\infty) = (d_A/\lambda) 1/\cos \theta. \quad [46]$$

La pente de la courbe donnée par $\ln(1+R/R^\infty)$ versus $1/\cos(\theta)$ est égal à d_A/λ et permet donc d'évaluer l'épaisseur de la couche du matériau A.

Il faut souligner que pour pouvoir calculer les épaisseurs des couches il faut connaître en détail les propriétés physico-chimique de la couche superficielle analysée. En effet, en plus de la valeur des signaux des photoélectrons mesurés (I_i), il est nécessaire de connaître aussi les valeurs d'intensité des signaux des photoélectrons des substrats « bulk » (I_i^∞), ainsi que les libres parcours moyens inélastiques des photoélectrons dans les différents matériels (λ_i).

Concernant l'étude présentée, nous souhaitons caractériser la contamination carbonée résiduelle issue des traitements subis lors du processus de production d'une pompe turbo moléculaire. En particulier (voire les détails de l'étude dans le chapitre 3), nous nous proposons d'analyser la contamination organique issue du nettoyage. Il faut néanmoins souligner que nous n'avons pas une connaissance complète des substances utilisées dans ce processus ni des phénomènes physico-chimiques qui se produisent sur la surface lors du nettoyage. Nous ne connaissons donc pas précisément les caractéristiques physico-chimiques de la couche carbonée en surface qui sont nécessaires pour un calcul rigoureux des épaisseurs équivalentes. Pour pouvoir effectuer le calcul, nous avons donc considéré la couche carbonée issue du nettoyage comme une couche de carbone seul, dont les propriétés physico-chimiques sont connues. Malgré cette approximation les résultats ainsi obtenus peuvent néanmoins être interprétés qualitativement et surtout en relatif d'une analyse à l'autre. Les valeurs des épaisseurs présentées dans le chapitre 3 pour les couches carbonées ont donc une valeur indicative qui permet néanmoins de dégager clairement des tendances d'une mesure à l'autre. Par contre, les mesures d'épaisseurs des couches d'oxyde d'aluminium, basée sur les paramètres physico chimique connus de l' Al_2O_3 sont représentatives des épaisseurs réelles.

Avantage de l'analyse angulaire parallèle.

Les mesures XPS résolues en angle conventionnelles sont effectuées en tiltant l'échantillon pour détecter les signaux à angles de capture différents, comme montré dans la figure 2.28 ci-dessous.

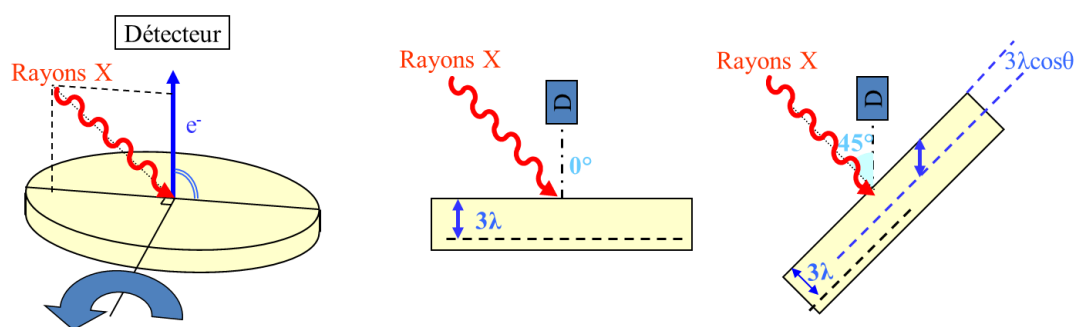


Figure 2.28 : schéma du principe de l'analyse ARXPS conventionnelle [46].

Au contraire, le Thermo Fisher Scientific Theta 300 PARXPS utilisé pour les analyses présentées dans ce travail permet de réaliser l'analyse ARXPS en gardant l'échantillon immobile (figures 2.29 et 2.30 ci-dessous). Cela est possible grâce à une acquisition en parallèle des signaux résolus en angle sur une gamme d'angles de 60 °.



Figure 2.29 : schéma du principe de l'analyse XPS angulaire parallèle et détail de la différence avec l'ARXPS conventionnelle [46].

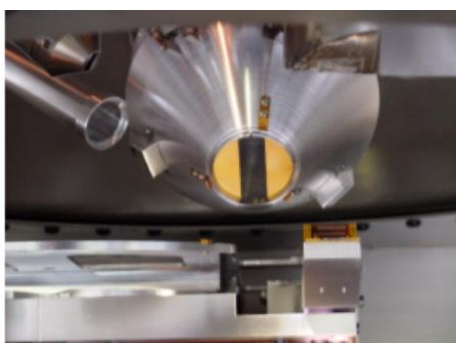


Figure 2.30 : photographie de l'objectif du détecteur du Thermo Fisher Scientific Theta 300 PARXPS [46].

L'acquisition en parallèle offre des avantages significatifs par rapport à l'analyse conventionnelle :

- La surface d'analyse et la position sont indépendants de l'angle de mesure ;
- Les conditions de mesure (l'intensité des RX sur la surface, la compensation de charge, etc.) sont les mêmes pour tous les angles.

La mesure en parallèle est donc plus stable et fiable que la mesure conventionnelle. Cela se traduit par une analyse plus précise qui met en évidence plus clairement les caractéristiques chimiques de la surface, sans dépendre des conditions de la mesure elle-même. Enfin, l'analyse parallèle se fait en une seule acquisition alors qu'il faut autant d'acquisitions que d'angles pour l'analyse conventionnelle, d'où un gain de temps considérable et une disponibilité « systématique » de l'information angulaire.

2.4 Présentation des pompes turbo moléculaires ATHM ([1], [48] – [51])

La désignation ATHM (adixen Turbo Hybrid Maglev) indique les pompes turbo moléculaires sur paliers magnétiques. Cette désignation est complétée par un nombre (par exemple, pour la pompe utilisée dans notre banc de mesure RGA, ATH 500 M) qui correspond à la vitesse de pompage à l'aspiration en l/s. Le principe de fonctionnement de ce type de pompes est l'évacuation de gaz suite au transfert de quantité de mouvement des pales de la turbine, en rotation à grande vitesse, aux molécules du gaz. Dans une pompe ATHM, la turbine est maintenue par des paliers magnétiques au lieu des roulements à billes traditionnels. L'utilisation de cette technologie sans huile permet de réduire le niveau de contamination hydrocarbonée issue du système de pompage. Lorsque l'installation satisfait les conditions d'ultravide (joints métalliques, etc.), cette pompe permet d'atteindre une pression limite de $1\text{E-}9$ mbar. Cette typologie de pompe combine deux principes de pompage : le pompage turbo et le pompage moléculaire, d'où le mot hybride dans la désignation de la pompe. Une pompe turbo peut fonctionner uniquement à basse pression et doit être associée à une pompe primaire pour refouler à la pression atmosphérique.

2.4.1 Éléments d'une pompe ATHM

La figure 2.31 ci-dessous présente le schéma en section d'une pompe turbo moléculaire ATHM. Elle met aussi en évidence les éléments principaux qui la composent.

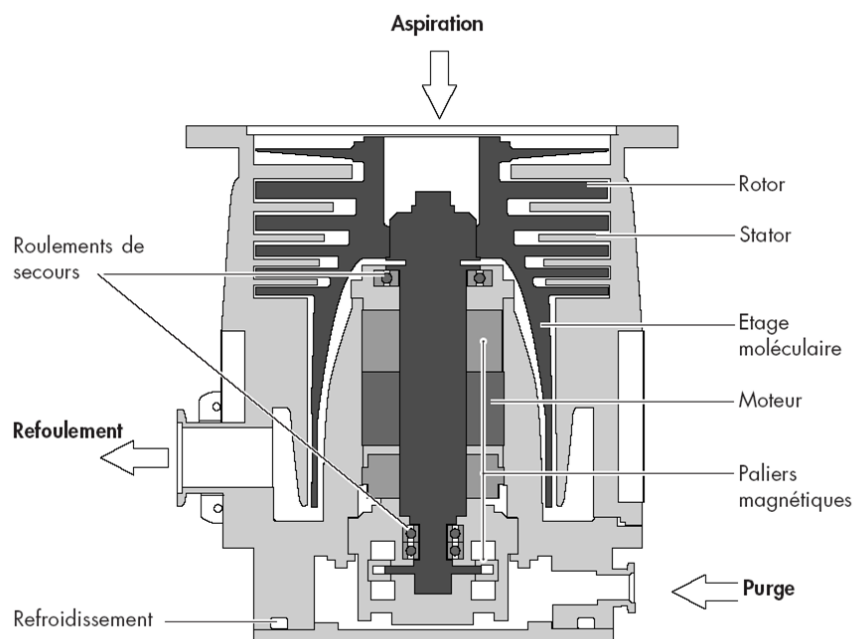


Figure 2.31 : schéma en section d'une pompe turbo moléculaire ATHM et ses éléments principaux [1].

La turbine.

La turbine (figure 2.32) est la pièce tournante qui permet le pompage des molécules. Elle est fixée sur l'arbre grâce à six vis avec un centrage à $10\text{ }\mu\text{m}$ près. Elle se compose de deux parties responsables des deux pompages : une première partie pour le pompage turbo et une deuxième partie pour le pompage moléculaire.

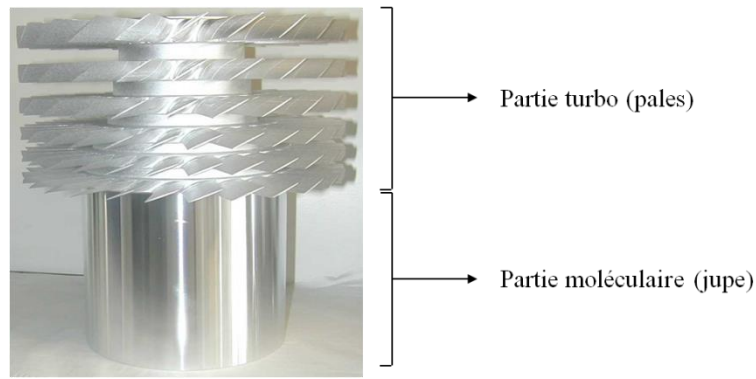


Figure 2.32 : photo d'une turbine de pompe ATHM [aVP].

Partie turbo. C'est la première partie de la turbine qui se trouve à l'aspiration de la pompe. Elle est composée par plusieurs étages d'ailettes inclinées. Les angles d'inclinaisons sont de plus en plus fermés pour comprimer les gaz vers le refoulement. En association avec les stators turbo, cet appariement permet de donner une direction et une vitesse aux molécules.

Partie moléculaire. Cette partie est constituée d'un cylindre lisse qui permet de donner une composante de vitesse aux molécules. Elle est associée au stator Holweck qui permet d'évacuer les molécules vers le refoulement.

Le stator turbo.

Les stators turbo (figure 2.33) sont placés entre chaque étage d'ailettes de la turbine. Ils sont aussi composés d'ailettes avec des angles d'inclinaison de plus en plus fermés pour pouvoir diriger les molécules vers les étages inférieurs en comprimant les gaz. Chaque stator est en deux parties, ce qui permet de le mettre en place autour de la turbine.

Le carter est la pièce qui va permettre de comprimer les stators turbo par l'intermédiaire d'entretoises.



Figure 2.33 : photo d'un stator de pompe ATHM [aVP].

La pivoterie.

La pivoterie (figure 2.34) est l'élément qui permet à la turbine de tourner. Cet élément contient donc le moteur, les paliers magnétiques, les détecteurs de position du rotor, les roulements de secours et toute la connectique qui permet de relier le contrôleur à la pompe. La pivoterie est toujours refroidie par une circulation d'eau dans un refroidisseur en cuivre placé en dessous.



Figure 2.34 : photo de la pivoterie de pompe ATHM [aVP].

Le carter.

Le carter (figure 2.35) est en acier inoxydable (ou en aluminium). Il est conçu pour résister en cas de « crash » du rotor. En effet, si la turbine explose, le carter doit être capable de résister au choc pour assurer la sécurité des personnes. Il est monté et vissé directement sur le stator Holweck et permet ainsi de positionner les stators et les entretoises dans la pompe. La bride (ISO F sur la photo) permet de fixer la pompe sur le bâti.

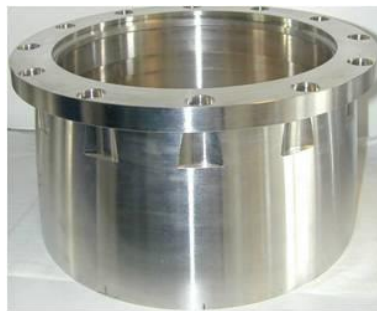


Figure 2.35 : photo du carter de pompe ATHM [aVP].

Le stator Holweck.

Le stator Holweck (figure 2.36) assure le pompage moléculaire. Il donne une direction aux molécules et les entraîne vers le refoulement. Les rainures hélicoïdales sont creusées dans la pièce pour former des canaux. Ceux-ci vont guider les molécules de gaz mises en mouvement par la rotation de la turbine vers la sortie de la pompe. Le canal appelé Holweck se rétrécit progressivement à mesure que le gaz emprisonné dans celui-ci se rapproche du refoulement. Ce système de pompage permet d'augmenter le taux de compression.



Figure 2.36 : photo d'un stator Holweck de pompe ATHM [aVP].

L'électronique de pilotage.

Le contrôleur (différents modèles possibles) est composé de toute la partie électronique permettant ainsi l'asservissement des paliers magnétiques, l'alimentation du moteur et le pilotage de la pompe.

2.4.2 Principe d'asservissement d'une pompe ATHM

Les paliers magnétiques permettent de maintenir la partie tournante de la pompe (arbre + turbine) en lévitation. Cette technologie, malgré un coût plus élevé que celui d'un guidage classique par des roulements à billes, ne nécessite pas d'huile, en réduisant ainsi significativement le niveau de contamination hydrocarbonée issue de la pompe même. De plus, les paliers magnétiques permettent aussi de réduire les vibrations de la pompe ainsi que un fonctionnement sans maintenance dans les applications propres.

Les paliers magnétiques comprennent deux parties :

- Le palier (rotor et stator)
- L'électronique d'asservissement

Le palier.

Il comporte un rotor qui est maintenu en position dans les champs magnétiques créés par les bobines du stator. Des détecteurs sont placés sur le stator et enregistrent en permanence les éventuels déplacements de celui-ci. Ils pilotent, à travers une boucle d'asservissement électronique, les courants dans les bobines de manière à ce que les forces d'attraction ramènent le rotor en position.

L'électronique d'asservissement.

C'est la carte « paliers magnétiques ». Elle contrôle la position du rotor en agissant sur l'intensité des courants des bobines à partir des informations transmises par les détecteurs de position. Elle maintient l'axe de rotation du rotor sur son axe d'inertie suivant cinq axes gérés par 5 paliers magnétiques.

2.4.3 Principe de pompage turbomoléculaire hybride

Ce type de pompage est dit « propre » puisque aucune huile n'est utilisée pour cette technologie, par opposition aux pompes à diffusion d'huile (qui ne sont donc pas indiquées pour les applications que, comme par exemple l'EUVL, nécessitent d'un niveau très faible d'hydrocarbures). Le pompage est réalisé par le mouvement que les différents organes donnent aux molécules des gaz. Les pompes sont appelées « hybride » lorsqu'elles associent deux technologies de pompage, le pompage turbomoléculaire et le pompage moléculaire.

Pour bien comprendre le principe de cette technologie, il ne faut pas oublier que ces pompes fonctionnent en régime moléculaire. En effet, les interactions entre molécules sont négligeables, seuls les chocs avec les parois sont pris en compte.

Le pompage turbomoléculaire.

Ce premier pompage favorise le débit. Plus les angles des pales sont ouverts, plus le débit est important au détriment du taux de compression. Les pales des étages les plus proches de l'aspiration de la pompe ont des angles ouverts. Ceci permet de capter un maximum de molécules. En effet, seules les molécules se présentant aléatoirement à l'aspiration peuvent être entraînées dans la pompe puisqu'en régime moléculaire les frottements entre molécules sont inexistantes. Ensuite, à chaque étage, les angles se referment pour les empêcher de remonter vers l'aspiration.

Comme on peut voir dans la figure 2.37 ci-dessous, les molécules du gaz sont frappées par les pales de la turbine, ce qui va leur donner une vitesse et une direction grâce à l'inclinaison des pales. Les pales des stators, en ayant des angles inversés, vont rediriger les molécules vers l'étage inférieur de la turbine jusqu'au pompage moléculaire. Il faut noter que les étages turbomoléculaires sont efficaces uniquement dans le régime moléculaire correspondant à une pression inférieure à $1\text{E-}3 - 1\text{E-}2$ mbar.

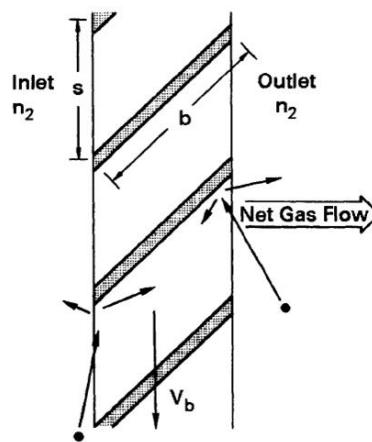


Figure 2.37 : schéma du principe de pompage turbomoléculaire [50].

Le pompage moléculaire.

Ce deuxième pompage favorise le taux de compression. Pour le pompage moléculaire, la turbine est un tambour lisse (la jupe de la turbine) et le stator est un Holweck (des canaux hélicoïdaux), comme montré dans le schéma de figure 2.38 ci-dessous. Le principe de ce type de pompage demeure dans le transfert de quantité de mouvement apporté par une paroi elle-même en mouvement. Le tambour lisse donne donc une vitesse et une direction aux molécules qui vont alors suivre les canaux du stator Holweck vers le refoulement. Les filets du stator Holweck sont de plus en plus resserrés, ce qui comprime les gaz pour en favoriser l'évacuation vers le pompage primaire. En particulier, on peut démontrer que dans le régime moléculaire le taux de compression (le rapport entre la pression au refoulement et la pression à l'aspiration) est une fonction exponentielle de la vitesse relative des surfaces, de la longueur du canal et de l'inverse de sa profondeur. Il est aussi fonction de la masse des molécules du gaz.

L'étage Holweck est aussi bien adapté pour les régimes intermédiaire et visqueux et permet des pressions de refoulement entre 1 et 10 mbar.

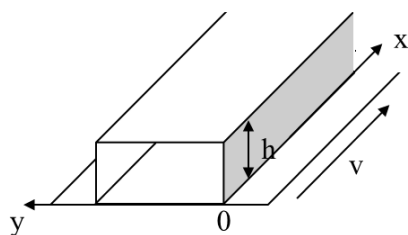


Figure 2.38 : schéma du principe de pompage moléculaire.

2.5 Description de la chaîne de production des turbines et des stators des pompes turbo moléculaires hybrides

Le procédé de production des turbines et des stators des pompes ATHM a lieu entièrement sur le site d'aVP à Annecy. La matière première est un alliage d'aluminium, avec une concentration de cuivre qui varie entre 1.5% et 2.5% pour la turbine et entre 3.5% et 4.5% pour le stator. La chaîne comprend toutes les étapes de la production, du coupage du lopin d'aluminium en disques à la définition des pales au nettoyage des pièces finies avant le stockage et l'assemblage dans la pompe ATHM.

Les échantillons analysés dans notre étude (voir le chapitre 3) sont donc des échantillons de turbine et de stator de pompe ATH 2303 M. Les échantillons de turbine ont été utilisés pour l'analyse préliminaire de la contamination résiduelle issue du procédé de production. Il s'agit de pales en aluminium d'environ 20 cm² de surface, coupées à la pince de la turbine juste après chacune des étapes étudiées. Les échantillons de stator, au contraire, ont été objet des mesures pour la caractérisation du nettoyage. Pour le nettoyage industriel nous avons utilisé seulement des stators complets, alors que pour le nettoyage « in vitro » nous nous sommes servis aussi des pales. Tous les stators ont été pris dans l'espace de stockage prévu, juste avant l'étape de nettoyage. Le type de stator utilisé est composé de 24 pales, pour une surface totale d'environ 800 cm². Chaque pale a une surface d'environ 30 cm² et elle est coupée manuellement avant de subir le nettoyage.

Dans ce travail nous prendrons en compte seulement les étapes finales de la production de turbines et stators, notamment de la définition des pales sur les disques d'aluminium jusqu'au nettoyage industriel. Comme nous verrons dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1 « Analyse préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M »), la contamination organique résiduelle sur la pièce finie est issue principalement du nettoyage final. Pour cette raison, nous focaliserons notre attention sur cette étape et, en particulier, sur la reproduction « in vitro » du nettoyage industriel que nous caractériserons dans cette étude.

Taillage des pales.

Cette étape automatisée permet d'usiner le disque d'aluminium pour définir les pales de la future turbine ou du futur stator. Pendant le procédé, la pièce est lubrifiée par un mélange d'eau (95%) et d'huile (Hot Cut 795S3) (5%). À la sortie de la machine, les résidus de lubrifiant sur la surface sont abondants et bien visibles à l'œil et ils sont éliminés de la pièce par l'opérateur à l'aide d'un flux d'air comprimé.

Ébavurage chimique.

Cette étape de la production est responsable de l'ébavurage et de la passivation des turbines et des stators sortis du taillage. Le procédé complet se compose de onze étapes. Tout d'abord, la pièce sortant du taillage est dégraissée dans un bain ultrasons et rincée dans un bain d'eau de ville. Ensuite, elle passe dans un bain de soude caustique pour l'ébavurage chimique. Cette étape a une durée de 320 seconds pour une turbine et 120 secondes pour un stator. Après deux bains de rinçage à l'eau déminéralisée (eau DI) avec bullage, la pièce est passivée dans un bain d'acide nitrique. Suite à la passivation, il y a un premier rinçage à l'eau DI avec ultrasons suivi par deux rinçages à l'eau DI avec bullage. Pour finir, les pièces rincées passent dans un four pour le séchage.

Contrôle par ressuage.

Cette étape concerne seulement la turbine. Cette méthode de contrôle non destructif permet de mettre en évidence des défauts (microfissures, micro-trous, etc.) sur la surface de la turbine, qui pourraient ensuite dégénérer en une rupture de la pièce pendant le fonctionnement de la pompe. Dans un premier temps, la turbine est enduite par immersion de pénétrant, une substance fluorescente (WB-200A). Après avoir éliminé l'excès de pénétrant déposé en surface à l'aide d'un rinçage à l'eau, on applique le révélateur (D-90G) sur la turbine. En fin, on inspecte la pièce à la lumière UV.

Finition.

Cette opération concerne seulement la turbine. La finition est faite par une machine automatisée qui réalise l'usinage de l'intérieur de l'axe de la turbine. Pendant cette opération, la pièce est lubrifiée avec de l'huile pure (Cut Max 05M). Ce lubrifiant est différent du celui utilisé dans l'étape de taillage. Après l'usinage, la turbine est dégraissée par un nettoyage automatisé avec lessive Surtec 143.

Nettoyage industriel.

Le procédé de nettoyage final utilise une machine automatisée (machine Durr). Le cycle complet de nettoyage, égale pour stator et turbine, se compose de sept étapes :

1. Lessivage avec une solution d'eau DI (99.7%) et lessive Surtec 600 (0.3%). Le lessivage a lieu à une température de 60 °C pour une durée de 80 s ;
2. Rinçage à l'eau DI à une température de 60 °C. La durée est de 30 s ;
3. Lessivage avec une solution d'eau DI (98%) et lessive Surtec 101 (2%). Le lessivage a lieu à une température de 60 °C pour une durée de 80 s ;
4. Premier rinçage à l'eau DI. Il a lieu à une température de 60 °C pendant 60 s ;
5. Deuxième rinçage à l'eau DI. Il a lieu à une température de 60 °C pendant 50 s ;
6. Premier séchage à l'air à une température entre 80 °C et 105 °C pendant 160 s ;
7. Deuxième séchage sous vide à une pression entre 10 mbar et 2 mbar pendant 80 s.

Dans la machine Durr, tout le cycle de nettoyage a lieu dans la même chambre. Selon l'étape de nettoyage, celle-ci est remplie avec les solutions d'eau DI et lessives (étapes 1 et 3) ou seulement l'eau DI (étapes 2, 4 et 5). L'eau DI utilisée provient du réseau d'approvisionnement de l'usine. Les consommables de chaque étape sont conservés dans cinq réservoirs différents à la température constante de 60 °C. Après chaque étape du nettoyage, le consommable est recueilli dans le réservoir dédié et réutilisé pour les nettoyages suivants. Les réservoirs sont vidés et les consommables changés chaque semaine.

Comme on verra dans le chapitre 3, le nettoyage final est efficace et élimine la plupart de la contamination résiduelle issue des étapes de production précédentes. Toutefois, les analyses effectuées révèlent aussi la présence d'une contamination organique résiduelle issue des produits utilisés pendant le nettoyage. Pour cette raison, notre étude se focalisera sur la seule étape de nettoyage.

Il faut souligner que, puisque la machine Durr est utilisée pour plusieurs produits qui subissent des procédés de fabrication différents, il est difficile de connaître avec précision les conditions dans lesquelles a lieu le nettoyage industriel (état des consommables, contamination résiduelle dans la chambre de nettoyage, etc.). En considérant que l'on n'a pas de contrôle sur l'historique de la machine et que celui influence l'état du nettoyage, le procédé à la machine Durr ne peut donc pas être considéré vraiment répétable.

De plus, le procédé automatisé ne permet pas d'apporter de modifications aux paramètres du nettoyage. Mais cela est nécessaire pour pouvoir évaluer leurs effets sur la contamination carbonée résiduelle des surfaces traitées ainsi que pour étudier leur impact sur les spectres de masse.

Pour s'affranchir de ces problèmes, nous avons donc étudié un procédé de nettoyage « in vitro », qui nous permet d'obtenir une connaissance plus détaillée et un meilleur contrôle des caractéristiques et des paramètres du nettoyage que les échantillons subissent. Le nettoyage « in vitro » ainsi que la préparation des échantillons sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.5.1 Description du nettoyage « in vitro »

Nous avons cherché à reproduire en laboratoire de manière la plus fidèle possible le nettoyage industriel. Le tableau 2.3 ci-dessous montre les détails des deux nettoyages, industriel et « in vitro » :

Étape	Nettoyage industriel	Nettoyage « in vitro »
Lessivage avec Surtec 600	Bain 1 : T = 60 °C, t = 80 s Eau DI : réseau aVP Consommable : 1 semaine	Bécher 1 : T ≈ 60 °C, t = 100 s Eau DI : bouteille Consommable : 1 nettoyage
Rinçage 1	Bain 2 : T = 60 °C, t = 30 s Eau DI : réseau aVP Consommable : 1 semaine	Bécher 2 : T ≈ 60 °C, t = 30 s Eau DI : bouteille Consommable : 1 nettoyage
Lessivage avec Surtec 101	Bain 3 : T = 60 °C, t = 80 s Eau DI : réseau aVP Consommable : 1 semaine	Bécher 3 : T ≈ 60 °C, t = 100 s Eau DI : bouteille Consommable : 1 nettoyage
Rinçage 2	Bain 4 : T = 60 °C, t = 60 s Eau DI : réseau aVP Consommable : 1 semaine	Bécher 2 (rinçage 2 + 3) : T < 60 °C, t = 120 s Eau DI : bouteille Consommable : 1 nettoyage
Rinçage 3	Bain 5 : T = 60 °C, t = 50 s Eau DI : réseau aVP Consommable : 1 semaine	
Séchage à l'air	T = 80 → 105 °C, t = 160 s	Pistolet à air chaud : T ≈ 220 °C, t = 160 s
Séchage sous vide	P = 10 → 2 mbar, t = 80 s	X

Tableau 2.3 : tableau de comparaison des procédés de nettoyage industriel et « in vitro ».

Pour reproduire la succession des bains, nous avons utilisé trois béchers : un bécher pour chaque lessivage et un pour tous les rinçages. Les trois rinçages réalisés dans le nettoyage industriel, sont reproduits dans le processus « in vitro » par des rinçages qui ont lieu dans le même bécher avec la même eau DI (pour cette raison dans le nettoyage « in vitro » nous avons un seul rinçage final). En fonction de la taille de l'échantillon, nous avons utilisé des béchers de 2500 ml ou de 250 ml. L'eau DI utilisée dans tous les bains est de l'eau DI en bouteille et tous les bains (eau DI, lessive, ...) sont changés à chaque nettoyage.

Les trois béchers sont d'abord remplis avec l'eau DI et ils sont gardés dans un four pendant 1 heure environ pour stabiliser la température de l'eau autour de 60 °C. Après avoir ajoutées respectivement les quantités de lessives Surtec 600 et Surtec 101 choisies, les deux béchers pour les étapes de lessivage sont placés sur des agitateurs magnétiques chauffants. Cela permet, d'un côté, de garder la solution avec la lessive homogène et, de l'autre côté, de garder la température presque constante, autour de 60 °C. Au contraire, durant le rinçage le bécher ne conserve pas sa température. L'échantillon est trempé dans les différents bains à l'aide des pinces préalablement nettoyées à l'alcool. Une fois terminé le dernier rinçage, l'échantillon est séché avec le pistolet à air chaud.

Le conditionnement de l'échantillon nettoyé dépend de sa taille. Quand l'échantillon est une pale de stator ou de turbine, la pièce nettoyée est conditionnée dans une boîte de Petri. La boîte de Petri est préalablement nettoyée à l'alcool et ensuite étuvée à 80 °C pendant environ 3 heures. Pour réduire le risque de contamination atmosphérique pendant le stockage et l'éventuel transport des échantillons (surtout pour les analyses TD-GCMS et XPS qui ont été réalisées à Grenoble), les boîtes de Petri sont emballées dans des papiers d'aluminium. Au contraire, quand il s'agit d'un stator complet, l'échantillon est juste conditionné dans des papiers d'aluminium (la taille d'un stator complet dépasse amplement celle d'une boîte de Petri commune).

Le nettoyage « in vitro » que nous avons développé présente des différences significatives par rapport au nettoyage industriel.

La différence la plus évidente concerne le séchage, car nous n'avons pas reproduit la dernière étape de séchage sous vide. De plus, concernant le séchage à l'air chaud, celui fait à la main avec le pistolet est moins homogène que le séchage industriel et le flux d'air qui sort du pistolet à une température ($\approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$) environ deux fois plus haute que dans la machine Durr.

Ensuite, les rinçages des pièces pour le nettoyage « in vitro » ont lieu dans le même bain avec la même eau DI, alors que dans le procédé industriel chaque rinçage prend l'eau DI d'un bac différent. Cela peut apporter une efficacité plus faible des étapes de rinçage et séchage du nettoyage « in vitro » comparé au nettoyage industriel et, au final, des différences en termes de contamination résiduelle des pièces nettoyées.

Le contrôle de la température des bains dans le processus « in vitro » n'est pas aussi précis que dans le nettoyage industriel. En fait, pendant le nettoyage les deux bains de lessivage sont chauffés par les agitateurs magnétiques chauffants, ce qui permet de garder une température d'environ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, mais sans avoir la précision de contrôle de la machine Durr. De plus, la température du bain de rinçage n'est pas contrôlée et la température de l'eau DI diminue pendant le processus.

Concernant les consommables, pour le nettoyage « in vitro » nous avons utilisé eau DI en bouteille, au lieu de celle provenant du réseau d'approvisionnement de l'usine et les lessives aussi sont prises directement des bouteilles. Contrairement au processus industriel, dans le cas du nettoyage « in vitro » les consommables sont changés à chaque nettoyage, ce qui garantit a priori une meilleur contrôle de l'état des bains et donc une répétabilité du processus « in vitro » majeure par rapport à la machine Durr.

Il faut aussi noter que nous avons changé les durées de plusieurs étapes. De manière à prendre en compte les temps de remplissage et vidange de la chambre de nettoyage dans la machine Durr, nous avons choisi d'augmenter de 10 secondes les durées des étapes de lessivage et rinçage final du nettoyage « in vitro ».

3. Chapitre 3 : Résultats expérimentaux.

Dans le chapitre 3, nous allons présenter les résultats expérimentaux de notre étude.

Dans la première partie du chapitre, nous présenterons les résultats de l'analyse préliminaire de la contamination résiduelle de la turbine suite au processus de production, qui a lieu sur le site d'aVP à Annecy. Cette première étude est faite par chromatographie en phase gazeuse (TD-GCMS) et par spectroscopie de photoélectrons (XPS).

Dans la deuxième partie du chapitre, nous présenterons l'étude de la contamination résiduelle issue du processus de nettoyage des turbines et des stators. Notamment, nous caractériserons un nettoyage « in vitro », réplique du nettoyage industriel. Pour cette étude nous nous sommes servis principalement de la spectrométrie de masse (RGA), avec le support de la TD-GCMS, et de l'analyse XPS.

Les analyses TD-GCMS ainsi que les mesures XPS ont été réalisées au CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) de Grenoble, respectivement au laboratoire LETI (Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information) et au LTM (Laboratoire des Technologie de la Microélectronique), laboratoire CNRS, implanté sur le site du CEA de Grenoble. Les analyses RGA, réalisées dans le laboratoire de l'R&D sur le site d'aVP à Annecy, et l'interprétation des données XPS sont, au contraire, objet de ce travail de thèse.

3.1 Analyse préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M.

Dans cette première étape, nous avons voulu, d'un côté, définir un point de départ pour l'analyse RGA objet de cette étude et, de l'autre, comprendre les potentialités d'une analyse XPS dans le contexte spécifique de ce travail.

Pour cela, nous avons effectué une première caractérisation, par TD-GCMS et par XPS, de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M. En particuliers, nous avons focalisé notre attention sur des pièces de la pompe turbo moléculaire en contact direct avec la chambre à vide, c'est-à-dire la turbine et le stator, et dont la production a lieu entièrement sur le site d'aVP à Annecy.

À l'aide de la TD-GCMS, nous avons voulu identifier les composés qui dégazent d'une surface traitée de manière à établir une corrélation entre le processus subi par un échantillon et le spectre RGA qui lui correspond.

Pour la technique d'analyse XPS, nous avons évalué les informations que l'on peut obtenir sur la contamination organique résiduelle à partir de la caractérisation de la surface des pièces usinées. De plus, nous avons évalué la possibilité de lier entre eux les résultats de ces deux techniques de caractérisation en liaison avec ceux fournis par la spectrométrie de masse. La spectroscopie de photoélectrons est ainsi utilisée ici comme une technique complémentaire dans le cadre de cette étude qui permet d'investiguer les propriétés physico-chimiques de la surface pour ensuite les lier aux phénomènes de désorption qui déterminent le dégazage (voir, par exemple, la référence bibliographique [23] dans le premier chapitre).

Nous avons donc procédé à la caractérisation en parallèle par XPS et TD-GCMS de différentes pièces à diverses étapes de la chaîne de production d'une turbine de pompe turbo-moléculaire ATH 2303 M.

L'analyse TD-GCMS nous a permis d'identifier la nature chimique de la contamination organique résiduelle qui dégaze de la surface traitée. Nous avons donc identifié les molécules qui constituent la contribution principale des résidus des deux dernières étapes de production décrites ci-dessous (paragraphe 3.1.1) pour, ensuite, nous intéresser aux spectres de fragmentation des différentes molécules (issus de la base de données du NIST [1]), pour les corréler avec les résultats de la spectrométrie de masse.

L'analyse XPS, en complément, nous a permis d'évaluer la nature physico-chimique des surfaces des pièces traitées (éléments présents et leurs environnements chimiques). Nous avons pu donc caractériser chaque étape du processus de production en termes de propriétés chimiques de la surface des échantillons correspondants, en focalisant plus particulièrement notre attention sur les aspects liés à la contamination carbonée résiduelle et aux propriétés du substrat d'aluminium.

3.1.1 Étapes du procédé de production des turbines des pompes turbo moléculaires.

Nous avons concentré l'analyse sur les cinq dernières étapes du procédé de production des turbines des pompes ATH 2303 M :

1. Taillage des pales (T1) ;
2. Ébavurage chimique (T2) ;
3. Contrôle par ressuage (T3) ;
4. Finition (T4) ;
5. Nettoyage industriel (T5).

Les turbines et les stators subissent des cycles de production analogues, sauf pour les étapes de ressuage et de finition, qui intéressent seulement la production des turbines. Pour cette raison, nous avons décidé d'effectuer cette première analyse seulement sur le cycle de production de la turbine. Pour plus de détails au sujet des différentes étapes, on renvoie à la description complète du processus de production des turbines et des stators (voir le paragraphe 2.5 « Description de la chaîne de production des turbines et des stators des pompes turbo moléculaires hybrides »).

3.1.2 Échantillons.

Les échantillons analysés sont des pales de turbine, prélevées sur la même pièce, figure 3.1. La surface de chaque pale est d'environ 20 cm². Suite à chaque étape de la production de la turbine, les pales ont été coupées à la pince directement dans le lieu de production et conditionnées dans des boîtes de Petri, préalablement nettoyées à l'alcool.

De plus, pour réduire le risque de contamination atmosphérique pendant le stockage et le transport des échantillons destinés aux analyses TD-GCMS et XPS (à Grenoble), les boîtes de Petri ont été emballées dans des papiers d'aluminium.

Nous avons donc un total de cinq échantillons :

1. **T1** : pale de turbine après taillage ;
2. **T2** : pale de turbine après ébavurage ;
3. **T3** : pale de turbine après ressuage ;
4. **T4** : pale de turbine après finition ;
5. **T5** : pale de turbine après nettoyage industriel.

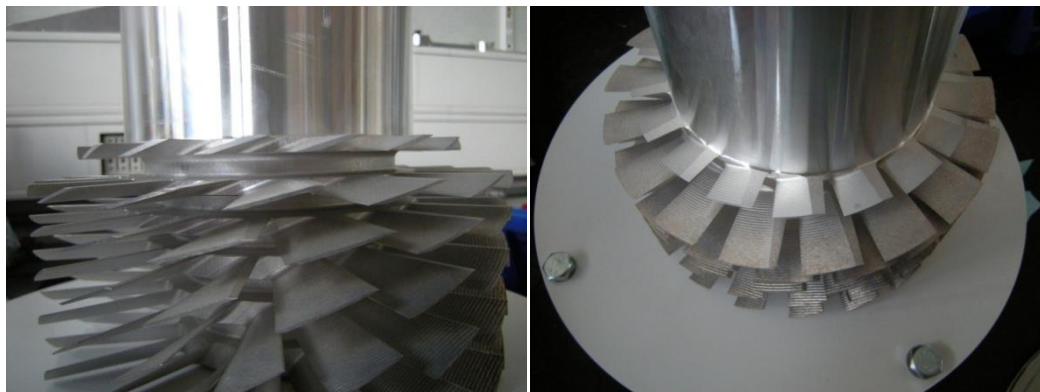


Figure 3.1 : photographies d'une turbine de pompe ATH 2303 M, avec le détail des pales qui constituent les échantillons analysés [aVP].

3.1.3 Analyse TD-GCMS préliminaire.

Considérant la sensibilité de l'instrument de mesure et la nature des échantillons, il a été décidé de commencer l'analyse chromatographique par l'échantillon théoriquement le moins contaminé, c'est-à-dire celui après nettoyage (T5), et puis de mesurer les autres, afin de réduire le risque de polluer excessivement l'équipement d'analyse. Sur la base des résultats obtenus sur les premiers deux échantillons analysés, le T5 et le T4, il a été décidé de ne pas réaliser l'analyse des échantillons suivants, de T3 à T1, pour ne pas contaminer l'équipement analytique. On a donc analysé deux pales de turbine, suite au processus de finition (T4) et suite au nettoyage industriel à la machine Durr (T5). Cette analyse a permis d'évaluer l'efficacité du nettoyage industriel et de donner une estimation de la concentration de la contamination organique résiduelle sur la surface de l'échantillon. La composition de la contamination résiduelle à la fin de l'ensemble du processus de production a été identifiée.

3.1.3.1 Résultats de l'analyse TD-GCMS préliminaire.

Le tableau 3.1 ci-dessous récapitule la contamination globale de l'échantillon après finition (T4) et après nettoyage (T5). Les tableaux 3.2 et 3.3 indiquent les produits désorbés respectivement pour l'échantillon T4 et T5. Pour les chromatogrammes on renvoie à l'annexe 1 « Résultats de l'analyse TD-GCMS préliminaire ».

	Pale après finition (T4)	Pale après nettoyage Durr (T5)
Masse désorbée ($\mu\text{g eq n-C}_{16}$)	107	1,43
Concentration surfacique (at. C eq $\text{n-C}_{16}/\text{cm}^2$)	2,10E+17	3,70E+15

Tableau 3.1 : tableau récapitulatif de la contamination globale, corrigée du blanc, des deux échantillons de turbine, après finition et après l'étape de nettoyage industriel (machine Durr), mesurée par TD-GCMS.

Composé	Masse désorbée (ng eq n-C ₁₆)	Concentration surfacique (at. C eq n-C ₁₆ /cm ²)
3-furaldehyde	76	1,49E+14
2-furanmethanol	52	1,02E+014
nonanoic acid	74	1,46E+014
2-decenal	113	2,21E+014
2-undecenal	105	2,07E+014
Pentadecane	1845	3,62E+015
Hexadecane	10152	1,99E+016
pentadecane trimethyl	5658	1,11E+016
pentadecane tetramethyl	20552	4,04E+016
Eicosane	336	6,59E+014
Heneicosane	968	1,90E+015
elaidic acid, isopropyl ester (=9-octadecenoic acid, isopropylester)	324	6,36E+014
octadecanoic acid, isopropylester	18	3,59E+013

Tableau 3.2 : tableau récapitulatif des principaux composés dégazés de l'échantillon de turbine après le processus de finition (T4), mesurés par TD-GCMS.

Les mesures du niveau de contamination sont exprimées en monocouches de contamination organique (carbone) équivalente sur une surface non poreuse et non rugueuse, du type d'un wafer de silicium ; une monocouche est de l'ordre de $1\text{E}+15$ at. C/cm². Concernant l'échantillon après finition (tableau 3.2), le niveau de contamination mesuré ($2,1\text{E}+17$ at. C/cm²) est très élevé et correspond à quelques centaines de monocouches. La nature des molécules détectées sur cet échantillon est très probablement caractéristique des résidus des huiles utilisés pendant le processus d'usinage, s'agissant très majoritairement d'alcane linéaires et ramifiés très peu volatils avec un nombre d'atomes de carbone entre 15 et 24. Des aldéhydes de C6 à C10 sont aussi détectés en quantité significative : il pourrait s'agir de produits de dégradation thermique des constituants des huiles ou des tensioactifs du nettoyage post-finition. A noter également la présence de 2 esters très peu volatils en quantité élevée (elaidic acid, isopropylester et octadecanoic acid, isopropylester). La source de ces éléments n'a pas été mise clairement en évidence (on peut supposer leur présence dans l'huile).

Composé	Masse désorbée (ng eq n-C ₁₆)	Concentration surfacique (at. C eq n-C ₁₆ /cm ²)
1,4-dioxane	89	2,30E+014
hexanoic acid	38	9,79E+013
octanoic acid	77	1,99E+014
1-dodecene	44	1,12E+014
dodecanal	19	4,82E+013
dodecane, 1-(ethenylxy)	47	1,22E+014
1-hexadecene	40	1,03E+014
dodecyl methacrylate (= 2-propenoic acid, 2-methyl-dodecyl ester)	10	2,55E+013
1-octadecene	68	1,75E+014
9-octadecen-1-ol	12	2,99E+013
nonadecane	9	2,44E+013
eicosane	9	2,35E+013

Tableau 3.3 : tableau récapitulatif des principaux composés dégazés de l'échantillon de turbine après le processus de nettoyage industriel (T5), mesurés par TD-GCMS.

Pour l'échantillon T5, tableau 3.3, le niveau de contamination organique mesuré est beaucoup plus faible par rapport à l'échantillon T4 et représente l'équivalent de quelques monocouches sur une surface polie (3,7E+15 at. C/cm²). Les molécules détectées sont principalement peu à très peu volatile et on peut distinguer deux types des composés provenant d'autant de sources probables :

- une contamination principale par des tensioactifs non ioniques, de la famille des alcools polyéthoxylés (de formule $H-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$), résidus des solutions de nettoyage utilisées et/ou de leurs produits de dégradation thermique. Notamment, on observe la présence des alcools polyéthoxylés (dodécane 1-(ethenylxy)) ainsi que des composés qui peuvent correspondre à des produits de dégradation de ces surfactants polyéthoxylés, comme des alcènes (1-dodécène ; 1-hexadécène ; 1-octadécène), des alcools (9-octadecen-1-ol) et des aldéhydes (dodecanal) ;
- une contribution très minoritaire par des alcanes linéaires contenant de 15 à 20 atomes de carbone issue des résidus d'huiles (n-nonadécane et n-eicosane).

Enfin, on note également la présence d'esters (2-propenoic acid, 2-methyl-dodecyl ester) et d'acides carboxyliques (hexanoic acid et octanoic acid).

La nature de la contamination résiduelle détectée sur l'échantillon T5 démontre donc une bonne efficacité du nettoyage industriel à éliminer la plus part des traces provenant des huiles de coupe, ce que nous permettra par la suite de limiter notre étude à la seule étape de nettoyage.

3.1.3.2 Spectres de masse des composés organiques résidus du nettoyage, d'après la base des données du NIST.

Après avoir identifié les composés organiques principaux, résidus du processus de nettoyage, nous avons étudié les spectres de fragmentation respectifs (issus de la base de données du NIST [52]), de manière à les corrélés avec les spectres de masse des mesures RGA.

Il faut souligner que, faisant partie de la même famille d'hydrocarbures, tous ces composés liés aux lessives ont des structures chimiques semblables. Notamment, les hydrocarbures de cette famille présentent tous une structure chimique formée d'un (ou plusieurs) radical organique et d'un (ou plusieurs) groupe fonctionnel. Le radical organique, indiqué par R, est souvent un alkyle, c'est-à-dire une chaîne hydrocarbonée de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$, et représente le squelette de ce type de molécules. Au contraire, le groupe fonctionnel détermine les propriétés physico-chimiques de la molécule. Les figures 3.2 et 3.3 ci-dessous présentent les formules semi-développées des familles des principaux composés détectés. On peut bien voir les structures très proches de ces types de molécules.

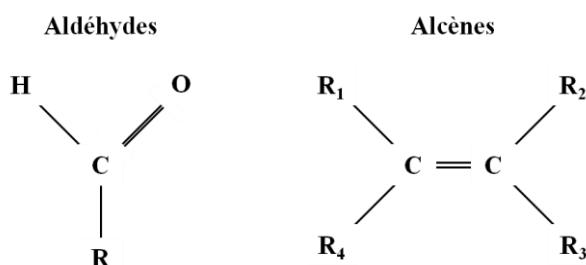


Figure 3.2 : formules semi-développées pour les aldéhydes et les alcènes.

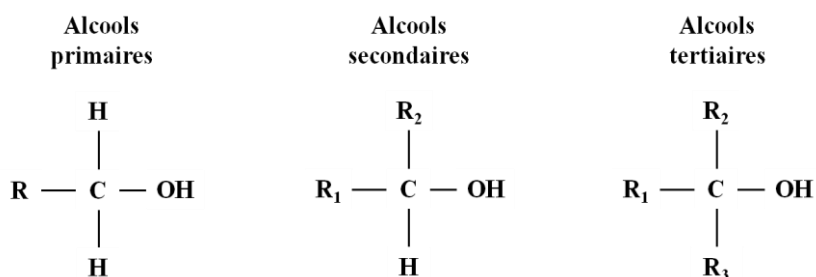


Figure 3.3 : formules semi-développées pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires.

Les structures très proches de ces molécules identifiées par TD-GCMS induisent des spectres de fragmentation relativement semblables et montrent qu'il n'y a pas d'ions spécifiques caractéristiques pour les alcools (ex. : 1-dodecanol), les alcènes (ex. : 1-dodecene), les aldéhydes (ex. : dodecanal) et les éthers (ex. : ethanol, 2-(dodecyloxy)), qui permettraient d'identifier avec certitude ce type de composés.

Les figures ci-dessous (figures de 3.4 à 3.7) présentent les spectres de fragmentation de quelques molécules appartenant à ces groupes de composés, prises comme exemple parmi les molécules identifiées pendant les analyses TD-GCMS (voir aussi le paragraphe 3.2.3.2 « Étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage »).

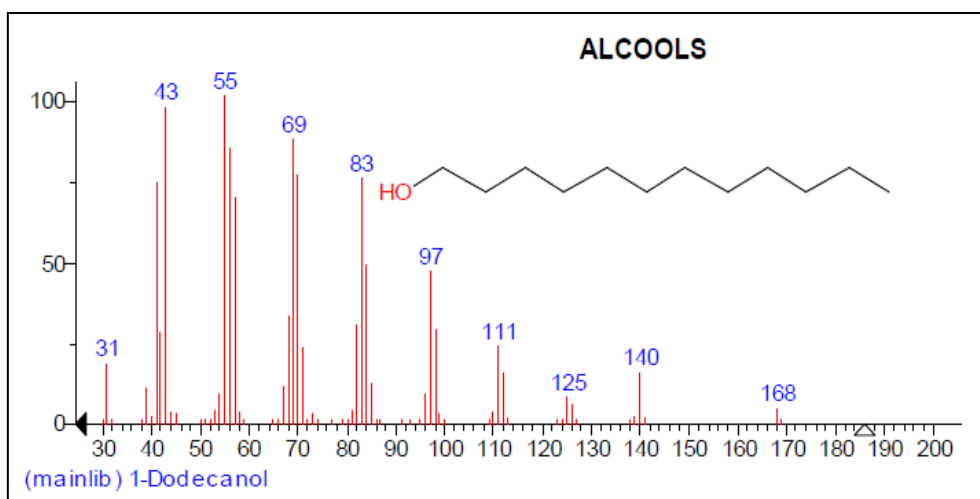


Figure 3.4 : spectre de fragmentation du 1-dodecanol (base de données du NIST) avec sa formule topologique.

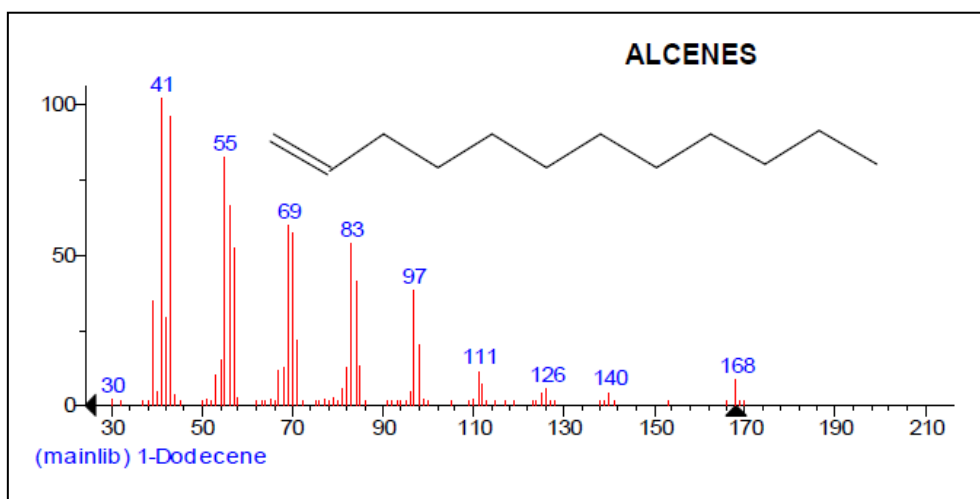


Figure 3.5 : spectre de fragmentation du 1-dodécène (base de données du NIST) avec sa formule topologique.

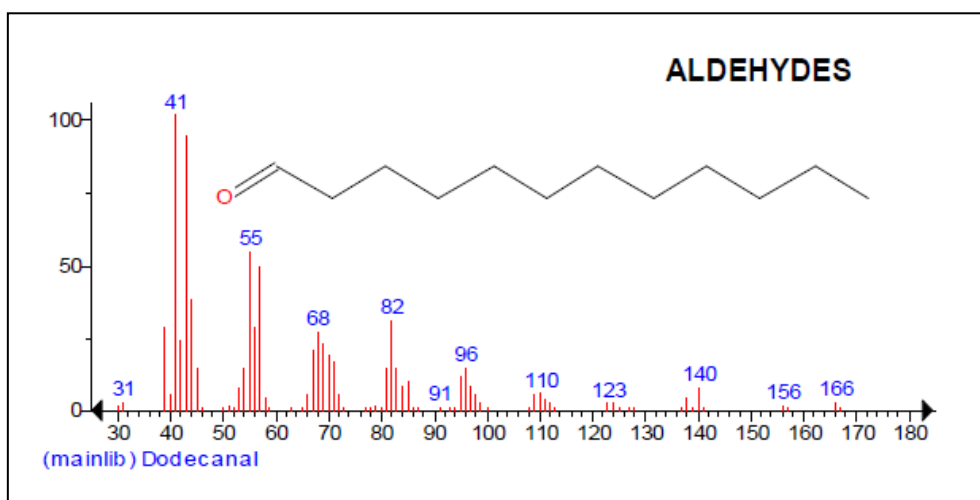


Figure 3.6 : spectre de fragmentation du dodecanal (base de données du NIST) avec sa formule topologique.

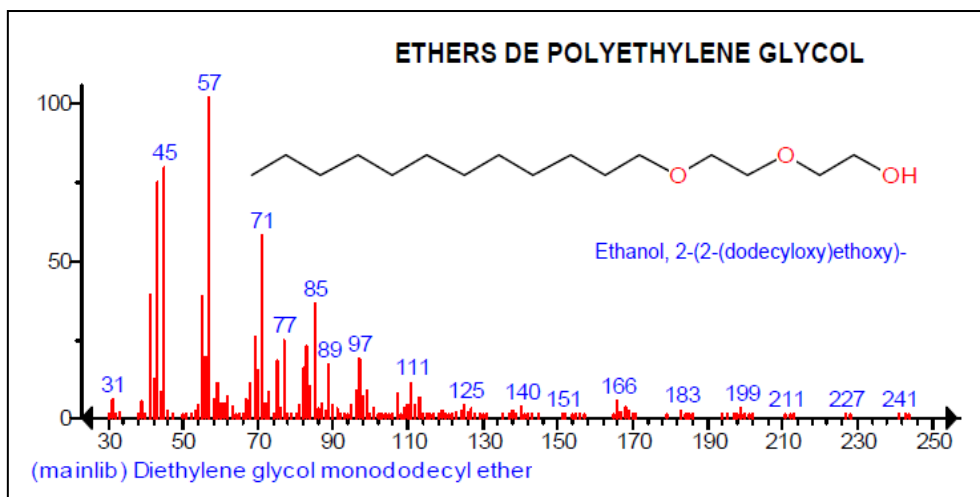


Figure 3.7 : spectre de fragmentation de l'éthanol, 2-(dodecyloxy) (base de données du NIST) avec sa formule topologique.

Comme on peut le voir à partir des formules topologiques, tous ces composés forment des séries homologues dont les membres ne diffèrent que par une masse de 14 unités de masse atomique. Les différentes molécules trouvées dans ces échantillons conduisent donc à des ions très communs aux composés organiques. Notamment, on peut voir les couples des pics centrés sur des multiples de la masse 14 (provenant des CH_2 de la chaîne hydrocarbonée), pics 41-43, 55-57, 69-71, etc.

Dans les spectres, on constate également la présence d'un grand nombre d'autres ions qui montrent une intensité significative. Il s'agit encore d'ions très communs à la matière organique, que l'on peut toujours associer aux radicaux organiques. C'est le cas, par exemple, du pic 56 que l'on retrouve dans les alcènes et les alcools, des pics 67, 81 et 95, présents aussi dans les aldéhydes ou des pics 77 et 89 des éthers de polyéthylène glycol.

Ces groupes de pics sont bien visibles dans les spectres de masse obtenus lors de la caractérisation en spectrométrie de masse du procédé de nettoyage (voir les paragraphes suivants sur l'étude RGA du nettoyage : 3.2.1 et suivants), mais ils ne permettent pas de décrire avec certitude le procédé de nettoyage analysé.

Néanmoins, certaines de ces molécules conduisent aussi à des pics spécifiques plus caractéristiques du composé même, qui pourraient donc permettre d'associer le spectre mesuré au procédé de nettoyage et à ses propriétés. C'est le cas des pics 59, 60, 73, 87, 88, 101 que l'on retrouve dans les spectres de fragmentation des plusieurs composés identifiés lors des différentes analyses TD-GCMS effectuées (voir aussi l'analyse TD-GCMS au sujet de l'effet de la concentration de la lessive Surtec 600). Parmi ces molécules, par exemple, l'acide n-hexadécanoïque (pics 60, 73 et 87), la 1,4-dioxane (pic 88), la 1,4-dioxane,2,5-diméthyl (pics 59, 101), la 1,3-dioxolane (pic 73) ou l'oxirane, 2,2-diméthyl-3-propyl (pic 59), dont le spectre de fragmentation est reporté comme exemple dans la figure 3.8 ci-dessous :

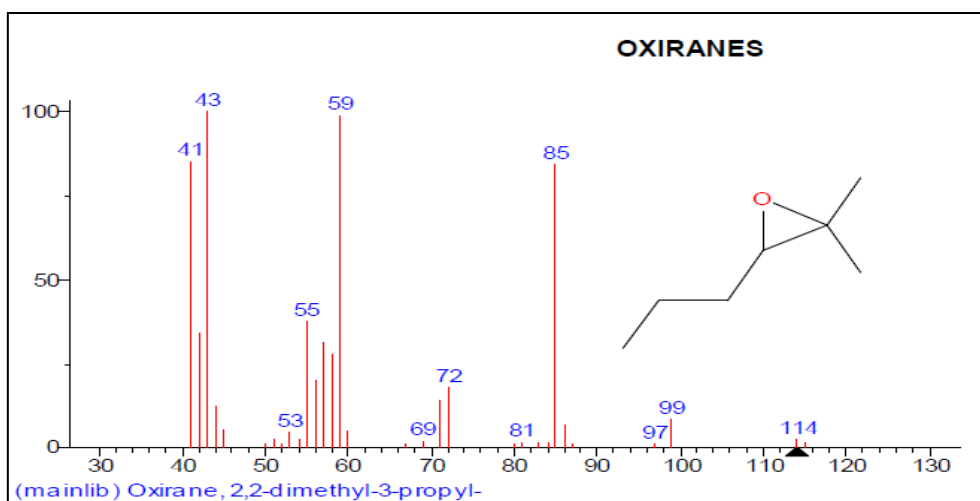


Figure 3.8 : spectre de fragmentation de l'oxirane, 2,2-dimethyl-3-propyl (base de données du NIST) avec sa formule topologique.

3.1.3.3 Conclusions de l'analyse TD-GCMS préliminaire.

Cette première analyse a mis en évidence l'efficacité du procédé de nettoyage industriel, permettant d'éliminer la plus grande part des substances issues des résidus des huiles utilisés pendant les étapes d'usinage. La contamination résiduelle des échantillons avant et après nettoyage est, en fait, de nature différente. Pour le premier échantillon, il s'agit des résidus d'huiles, alors que, pour l'échantillon nettoyé, la contamination résiduelle est très majoritairement issue des résidus des tensioactifs. Le résultat de cette analyse nous a donc permis de focaliser la deuxième partie de notre étude sur le seul procédé de nettoyage :

Ensuite, nous avons pu identifier les composés organiques principaux, résidus du procédé de nettoyage, et les spectres de fragmentation respectifs (trouvés dans la base de données du NIST), afin de les corréler avec les spectres de masse des mesures RGA. Cela nous a permis de mettre en évidence deux groupes de pics que l'on peut relier au procédé de nettoyage :

- groupe 1 : des couples des pics centrés autour de multiples de 14 a.m.u. (41-43, 55-57, etc.), caractéristiques des chaînes C-H ;
- groupe 2 : des ions particuliers (59, 60, 73, 87, 88 et 101), que l'on peut associer à des molécules spécifiques présentes dans les lessives.

Il faut souligner que les masses du premier groupe ne peuvent pas être associées directement et univoquement au procédé de nettoyage mais qu'elles sont typiques d'une contamination carbonée générique. Au contraire, les ions du deuxième groupe sont associés à des molécules précises et paraissent, donc, plus caractéristiques du procédé de nettoyage.

3.1.4 Analyse XPS préliminaire.

Mise en œuvre des mesures préliminaires.

Les échantillons relatifs aux quatre dernières étapes, de T2 à T5, ont été analysés dans la même mesure. Seul le premier échantillon, T1, a été mesuré séparément à cause du haut niveau de contamination supposé, compte-tenu des caractéristiques de l'étape de production. Cela pour éviter une contamination excessive de la chambre de mesure lors du test avec les autres échantillons et un possible impact sur les mesures.

En considérant la nature préliminaire de cette analyse, la mesure a été faite seulement en mode standard (sans utiliser la résolution angulaire, cf. chapitre 2), c'est-à-dire en prenant le signal moyen mesuré dans la gamme entière des angles de mesure. Cela nous a permis d'avoir une caractérisation générale des environnements chimiques des surfaces, sans cependant ni estimer les épaisseurs des couches superficielles ni évaluer les profondeurs relatives des différents éléments.

3.1.4.1 Résultats de l'analyse XPS préliminaire.

Dans la suite, nous présentons les résultats en détail seulement pour l'échantillon T5, qui représente celui d'intérêt majeur pour la suite de notre étude. Nous renvoyons à l'annexe 2 « Résultats de l'analyse XPS préliminaire » pour les détails sur les résultats de l'analyse des autres échantillons.

L'identification des pics analysés par rapport à leur position en énergie est pour la plus part issue des databook cités en référence [53] et [54].

Échantillon T5 – pale après nettoyage industriel.

Les valeurs reportées dans le tableau 3.4 sont obtenues à partir des spectres de chaque région électronique des éléments détectés par déconvolution et calcul des aires des pics déconvolués, en supposant la seule présence de ces éléments sur la surface.

L'analyse de l'échantillon T5 révèle que la contribution principale au signal de photoémission est donnée par les composés du carbone et de l'oxygène, avec des concentrations de 39.54% et de 31.19%, respectivement. La contribution liée à l'aluminium est significative aussi (23.77%). De plus, on peut voir une contribution du phosphore (2.48%) ainsi que du cuivre (2.56%) et des traces d'azote (0.47%).

Élément	Énergie du pic [eV]	Concentration élément [%at.]
Al _{2p} : Al ₂ O ₃	74.45	20.75
Al _{2p} : Al _{métallique}	71.66	3.02
C _{1s} : C-C ; C-H	285.47	30.36
C _{1s} : C-O	286.97	7.79
C _{1s} : C=O	288.67	1.39
O _{1s} : Al ₂ O ₃	531	8.54
O _{1s} : C-O	532.3	22.65
P _{2p}	133.68	2.48
Cu _{2p3/2}	932.31	0.87
Cu _{2p1/2}	952.17	0.76
Al _{2p} : Cu _{3p3/2}	77.1	0.93
N _{1s}	400.08	0.47

Tableau 3.4 : valeurs des concentrations en pourcentages, relatifs aux éléments les plus importants détectés sur la surface de l'échantillon T5.

Aluminium.

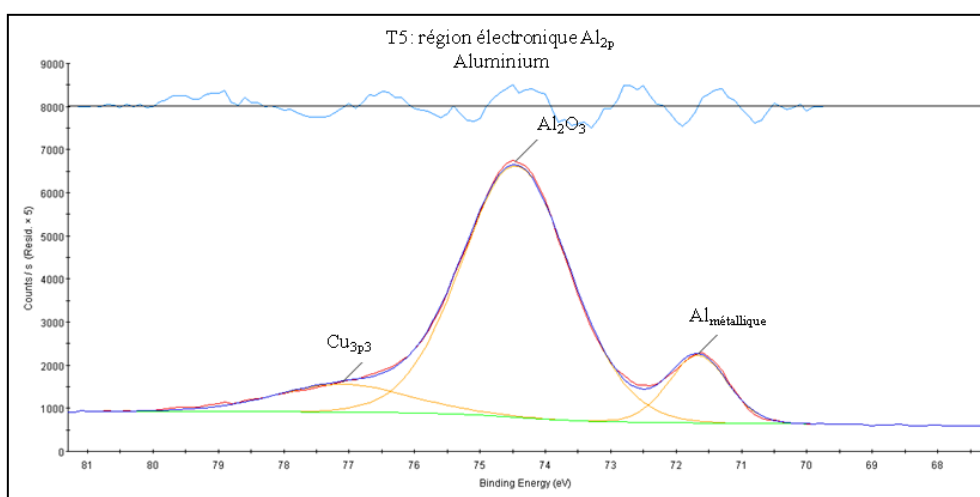


Figure 3.9 : spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium obtenu pour l'échantillon T5.

Le spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium, montré dans la figure 3.9, met en évidence la contribution principale (à 74.45 eV), liée à la couche d'oxyde d'aluminium, ainsi que la contribution de l'aluminium métallique (à 71.66 eV).

On observe que sur ce dernier échantillon T5 la contribution relative associée à l'aluminium métallique est plus importante que pour les autres échantillons. Ceci peut être interprété par l'action des lessives utilisées qui réduisent la couche d'oxyde d'aluminium.

Il faut noter aussi la présence d'un troisième pic à 77.1 eV. Ce pic est associé au cuivre. Le cuivre est en effet présent dans l'alliage avec l'aluminium dont est composée la turbine.

La première des lessives utilisées contient un pourcentage d'acide phosphorique (10%) et la présence de phosphore est, en fait, bien visible dans cette analyse (2.48%). On suppose que l'acide phosphorique a un rôle important dans le processus de gravure/oxydation qui est mis en œuvre lors du lessivage.

Carbone.

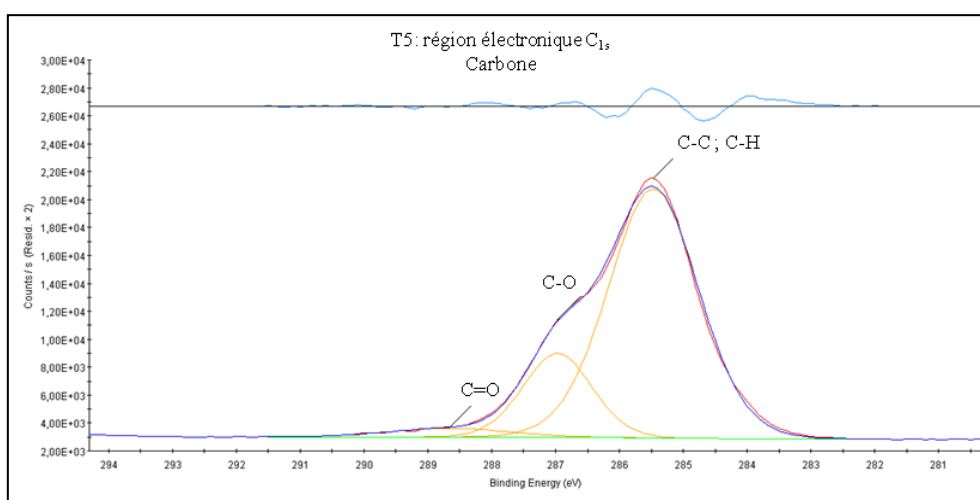


Figure 3.10 : spectre de la région électronique C_{1s} du carbone obtenu pour l'échantillon T5.

Dans le spectre de la région électronique C_{1s} du carbone (figure 3.10) on peut reconnaître trois contributions. Comme pour les autres échantillons, le pic principal est celui à 285.47 eV, associé aux liaisons C-C et C-H. La deuxième contribution à 286.97 eV peut être associée aux liaisons simples C-O, présentes dans plusieurs composés des lessives. Enfin, on constate la présence d'une contribution minoritaire à 288.67 eV (1.39%), caractéristique des liaisons doubles carbone-oxygène.

Oxygène.

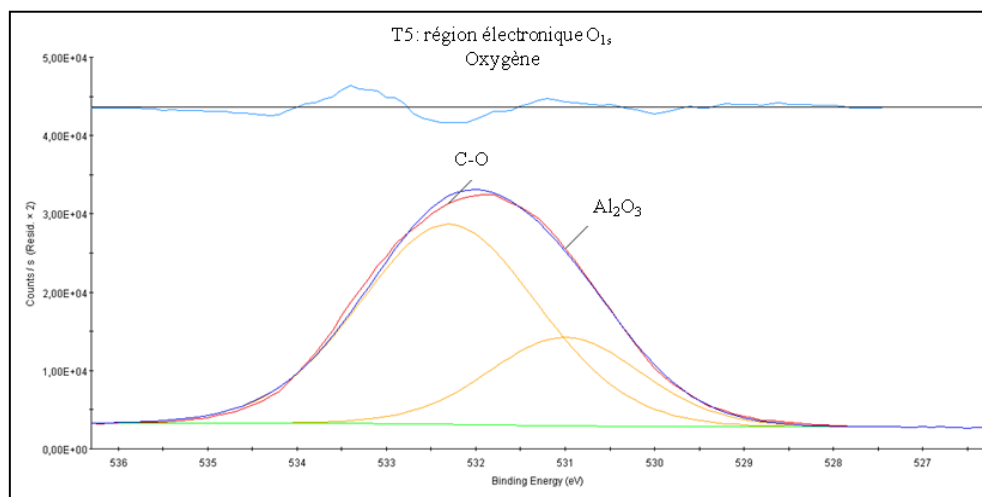


Figure 3.11 : spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène obtenu pour l'échantillon T5.

La contribution principale (22.65%) au signal de l'oxygène (figure 3.11) est due au pic à 532.3 eV, qui peut être associé aux liaisons C-O caractéristique de différentes substances contenues dans les lessives utilisées (voir le paragraphe 3.1.3.2 « Étude des spectres de masse des composés organiques résidus du nettoyage »). Cela est en accord avec le pic défini à 286.94 eV dans le spectre du carbone.

De plus, on peut identifier aussi la contribution à 531 eV (8.54%), caractéristique de la couche d'oxyde d'aluminium. La présence de ce pic est cohérente avec le signal important et bien défini mesuré dans le spectre de l'aluminium. La présence des deux contributions ainsi que les hypothèses sur leur nature sont cohérentes avec l'effet du nettoyage sur la surface de l'échantillon.

3.1.4.2 Conclusions de l'analyse XPS préliminaire.

D'abord, il faut souligner que l'XPS permet d'identifier les éléments chimiques présents sur une surface ainsi que leurs environnements de liaison de façon très précise. Notamment, cette technique se montre très utile pour caractériser les environnements de nature carbone-oxygène que l'on retrouve dans la plupart des contaminants que l'on se propose d'analyser. Néanmoins, l'interprétation des autres environnements carbonés pose des problèmes. En particulier, il est difficile de discriminer les liaisons C-H et C-C liées aux hydrocarbures résidus du procédé de production de celles qui proviennent de la contamination atmosphérique.

Il faut aussi considérer que la mesure XPS donne seulement la concentration relative des éléments détectés et pas la valeur absolue. Il n'est donc pas possible d'évaluer la quantité exacte des différents contaminants présents sur la surface mesurée.

Compte-tenu de la nature préliminaire de cette analyse, toutes les mesures ont été faites seulement en mode standard. Cela nous ne permet ni d'estimer les épaisseurs des couches superficielles ni d'évaluer les profondeurs relatives des différents éléments. Néanmoins, même si une caractérisation complète de la surface des échantillons n'est pas possible, cette première analyse XPS se révèle très utile pour faire certaines considérations au sujet de la contamination des échantillons mesurés.

Le tableau 3.5 ci-dessous présente en résumé les concentrations relatives (en %at.) des différents éléments trouvés sur les cinq échantillons analysés.

Échantillon	Al	O	C	Cu	N	Na	P	K	Ca
T1	0.74	17.99	81.27						
T2	28.72	45.57	24.53	0.61	0.57				
T3	24.16	45.15	28.1	0.28	0.56				1.76
T4	14.27	35.45	45.31	0.25	0.47	0.32	0.68	3.23	
T5	23.77	31.19	39.54	2.56	0.47		2.48		

Tableau 3.5 : valeurs des concentrations (en %at.) relatives aux éléments les plus importants détectés sur la surface des échantillons analysés.

De manière générale, on constate que pour tous les échantillons la contribution principale au signal est liée aux composés du carbone et de l'oxygène. Une contribution secondaire mais également significative est liée aux environnements de l'aluminium.

Aluminium.

Dans cette série de spectres (voir aussi l'annexe 2), on trouve pour chaque échantillon un pic à environ 74.5 eV, énergie caractéristique du pic de l'oxyde d'aluminium, choisi comme référence. En considérant que l'aluminium est le matériau brut de la turbine, l'existence du pic à 74.5 eV est cohérente avec l'oxydation très rapide qui a lieu naturellement sur une surface d'aluminium lors qu'elle est exposée à l'air.

Sur les échantillons T1 et T5, on observe une deuxième contribution à environ 72 eV. Ce deuxième pic peut être associé au métal pur du substrat. Pour l'échantillon T1, on peut expliquer la présence de cette deuxième contribution si on considère la quantité très importante de contaminants organiques observée à la suite à cette première étape. Une telle couche d'huile pourrait protéger la surface d'aluminium juste usinée du contact avec l'air, en réduisant ainsi l'oxydation de la surface des pales. Le procédé suivant (l'ébavurage), avec les étapes initiales de dégraissage et d'ébavurage à la soude caustique, élimine les résidus d'huile en laissant la surface d'aluminium métallique exposée à l'air. L'étape suivante de passivation à l'acide nitrique crée une couche d'oxyde superficielle qui explique l'absence du pic caractéristique de l'aluminium métallique pour l'échantillon T2. Compte-tenu que ni le test de ressuage ni la finition n'agissent sur la surface des pales, on explique ainsi l'absence du pic à 72 eV dans les échantillons T3 et T4. L'action des lessives utilisées dans le nettoyage finale et, notamment, la gravure et l'oxydation de la surface métallique opérées par l'acide phosphorique justifient la présence de deux contributions au signal de l'aluminium de l'échantillon T5.

La présence de cuivre dans l'alliage d'aluminium initiale justifie le pic à haute énergie trouvé dans le spectre de la région Al_{2p} de l'échantillon T5. En particulier, l'alliage de la turbine a une concentration de cuivre qui varie entre 1.5% et 2.5% ; celle utilisé pour le stator, une concentration entre 3.5% et 4.5% (à ce sujet, voir les résultats des analyses XPS sur des échantillons de stator, paragraphes 3.2.3.2 et 3.2.3.3).

Oxygène.

En accord avec les hypothèses faites au sujet du signal de l'aluminium, les spectres de la région électronique O_{1s} de l'oxygène montrent le pic caractéristique de l'oxyde d'aluminium à environ 531 eV. L'existence de ce pic est cohérente avec la présence d'une couche d'oxyde d'aluminium sur la surface des pales. On observe aussi une deuxième contribution au signal à environ 533 eV. Cette énergie est caractéristique des liaisons carbone-oxygène simples et doubles ; on les trouve dans les composés présents dans les huiles et les lessives utilisées.

Deux remarques :

- Pour le spectre de la région électronique O_{1s} de l'échantillon T1, on observe seulement le pic associé aux liaisons C-O. On peut justifier cela par le fait que le signal dérivé de la grande quantité d'huile résidus du taillage des pales couvre celui des autres contributions.
- Pour l'échantillon T4, il n'y a aucune évidence du pic à 533 eV caractéristique des liaisons C-O. Cette absence paraît être liée aux différentes caractéristiques chimiques du lubrifiant utilisé dans l'étape de finition. Une analyse FTIR des deux différentes huiles utilisées dans le processus de production a été faite. Cette analyse a mis en évidence des différences dans la composition chimique des deux lubrifiants qui peuvent justifier les résultats XPS. Notamment, le spectre d'absorption paraît confirmer l'absence de liaison C-O dans l'huile utilisée dans l'étape de finition, contrairement à l'huile utilisée dans le taillage (voir annexe 3 : « Analyse FTIR des huiles de coupe Hot Cut 795S3 et Cut Max 05M »).

Carbone.

Pour le signal du carbone, chaque spectre montre le pic principal à environ 285 eV. On peut supposer que ce pic est représentatif des liaisons C-H et C-C. Néanmoins, comme déjà discuté, on ne peut pas discriminer clairement dans ce pic la contribution qui dérive de la contamination atmosphérique de celle des substances organique utilisées dans les différentes étapes du procédé de production. Par contre, la présence d'autres pics peut nous donner des informations plus précises. Ainsi, la présence d'un pic à environ 287 eV dans les spectres des échantillons T1 et T5 peut être associée aux liaisons simples C-O. De la même façon, le pic à environ 289 eV, trouvé dans les spectres des échantillons T2 et T3 (et dans l'échantillon T5 aussi), peut être lié aux liaisons doubles C=O. La présence de ces pics, ainsi que leur absence pour l'échantillon T4, est en parfait accord avec les hypothèses faites au sujet du pic à 533 eV dans les spectres de la région électronique O_{1s} de l'oxygène.

Au sujet des traces des autres éléments détectées, il est raisonnable de les lier à leur présence dans les différentes substances utilisées pendant le procédé complet de production. On peut ainsi expliquer l'existence des traces de potassium sur la surface de l'échantillon T4 par la présence d'hydroxyde de potassium dans la lessive utilisée dans le nettoyage juste après l'usinage, dans l'étape de finition. De la même façon, l'acide phosphorique contenu dans la lessive Surtec 600, utilisée dans le nettoyage final, peut justifier la présence de phosphore sur l'échantillon T5. L'échantillon T1 ne présente pas d'autres contributions que celles du carbone, de l'oxygène et de l'aluminium, mais on peut expliquer cela par la très forte contamination carbonée mesurée qui rend négligeable la contribution des autres éléments.

3.1.5 Conclusions globales de l'analyse préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M.

L'analyse TD-GCMS/FID des dernières deux étapes du procédé de production des turbines d'une pompe turbo moléculaire ATH 2303 M (échantillons T4 et T5) nous a permis d'identifier la nature de la contamination résiduelle après le procédé de production complet. Si d'une part elle a démontré l'efficacité du nettoyage industrielle à éliminer la plus part des traces provenant des huiles de coupe, d'autre part elle a mis en évidence la présence d'une contamination résiduelle provenant des lessives utilisées dans le nettoyage final. Cela nous permet de concentrer la suite de l'étude sur le seul procédé de nettoyage.

De plus, nous avons pu identifier les composés principaux et leur spectre de fragmentation (à l'aide de la base de données du NIST), ce que nous a permis de reconnaître deux groupes d'ions représentatifs du nettoyage :

- groupe 1 : des couples des pics centrés autour de multiples de 14 a.m.u. (41-43, 55-57, etc.), caractéristiques des chaînes C-H des radicaux organiques ;
- groupe 2 : des ions particuliers (59, 60, 73, 87, 88 et 101), que nous pouvons associer à des molécules spécifiques présentes dans les lessives.

Si les masses du premier groupe sont typiques d'une contamination carbonée générique et donc non associable directement et univoquement au procédé de nettoyage, les ions du deuxième groupe paraissent être plus caractéristiques du procédé spécifique. L'identification de ces deux groupes d'ions représente le point de départ pour notre étude RGA.

De manière complémentaire, l'analyse XPS a mis en évidence des différences claires entre les échantillons que nous avons pu mettre en relation directe avec les caractéristiques physico-chimiques des procédés subis par chacun d'eux. De plus, il a été possible de corréler les résultats de la spectrométrie de photoémission avec ceux de l'analyse TD-GCMS/FID sur les échantillons T4 et T5 ainsi que avec la caractérisation FTIR des deux lubrifiants utilisés, respectivement, dans les étapes de taillage et finition.

Pour l'échantillon T5, les contributions que l'on a associée aux liaisons C-O et C=O, visibles aussi bien dans le spectre de la région C_{1s} du carbone que dans celui de la région O_{1s} de l'oxygène, sont cohérentes avec la nature des substances identifiées par TD-GCMS. Les tensioactifs non ioniques qui dégagent de la surface de l'échantillon T5, comme les alcools, les alcènes, les aldéhydes et les éthers, présentent les liaisons carbone-oxygène qui justifieraient les caractéristiques des spectres XPS.

Concernant l'échantillon T4, les résidus d'huile identifiés par TD-GCMS et composés très majoritairement d'alcane linéaires et ramifiés très peu volatiles, des chaînes C-H avec un nombre d'atomes de carbone entre 15 et 24, expliqueraient l'absence des pics associables aux liaisons chimique carbone-oxygène dans les spectre XPS. Ce résultat semble être confirmé aussi par l'analyse FTIR des deux lubrifiants utilisés.

Enfin, la différence entre les proportions de carbone et aluminium évaluées pour les échantillons T4 et T5 est cohérente avec la différence des quantités de contamination résiduelle mesurées par TD-GCMS.

3.2 Étude de la contamination résiduelle après le procédé de nettoyage des pièces en aluminium de pompe ATH 2303 M.

Suite à l'analyse préliminaire de la contamination résiduelle du procédé de production des turbines des pompes ATH 2303 M, nous avons choisi de focaliser notre étude sur l'étape de nettoyage final des pièces en aluminium usinées sur le site d'aVP, le stator et la turbine. En raison des dimensions beaucoup plus petites du stator comparées à celles de la turbine, nous avons utilisé uniquement des échantillons de stator pour les tests présentés dans la suite. Ce choix ne limite pas la validité de notre étude, compte-tenu de la similitude entre les processus de production des deux pièces (voir la description détaillée du procédé de production dans le paragraphe 2.5 « Description de la chaîne de production des turbines et des stators des pompes turbo moléculaires hybrides »). De plus, les analyses TD-GCMS des échantillons de stator après nettoyage ont confirmé la nature de la contamination résiduelle.

L'étude du processus de nettoyage se compose, d'une part, de la caractérisation de la contamination résiduelle en spectrométrie de masse, avec le support de la chromatographie, et, d'autre part, de l'analyse de la surface des échantillons traités par XPS.

Pour les analyses RGA, nous sommes partis des résultats de l'analyse chromatographique préliminaire. Nous avons étudié le signal des ions appartenant aux deux groupes définis suite à l'analyse TD-GCMS pour interpréter les mesures RGA. Nous avons analysé les variations du signal de ces masses (les couples de pics du 1^{er} groupe, 41-43, 55-57, etc. et les ions du 2^{ème} groupe : 59, 60, 73, 88 et 101) afin de trouver un lien entre leurs comportements et les caractéristiques physico-chimique du procédé subi par l'échantillon.

Ensuite, nous avons identifié les ions les plus représentatifs du procédé de nettoyage pour pouvoir réduire le nombre de pics de masse suivis. Cela nous a permis de développer une mesure avec un temps du cycle suffisamment court pour pouvoir suivre mieux le signal des masses sélectionnées, dont l'évolution temporelle est accélérée par le chauffage IR des échantillons.

Nous avons donc analysé les évolutions des masses de deux groupes par rapport à plusieurs paramètres comme la température de l'échantillon, la concentration de la lessive Surtec 600 ou encore la procédure de séchage.

Pour toute la première partie de cette analyse, nous avons adopté une mesure RGA avec un balayage complet de la gamme de masses (de 1 jusqu'à 200 a.m.u.), repartit sur quatre acquisitions différentes adaptés aux valeurs des signaux mesurés. Le temps pour un scan complet est ainsi d'environ 4 minutes et 30 secondes. Pour tous les détails sur les mesures RGA (définition d'une référence, étuvage chambre de mesure, etc.), voir le paragraphe 2.1.3 « Procédure de mesure RGA », dans le chapitre 2.

Comme vu dans le chapitre 1 (voir les références [16], [17], [18], [20], [23] et [24]), la mesure du dégazage d'une surface métallique non étuvée à température constante ($T = T_{\text{ambiante}}$) montre, dans les premières heures, une variation de la pression inversement proportionnelle au temps de pompage, $P(t) \propto t^{-1}$. Cette relation est typique du dégazage provoqué par la désorption de l'eau (dont la contribution au dégazage total est environ 85%) préalablement adsorbée sur la surface métallique et dépend principalement des propriétés de l'air à laquelle la surface est exposée.

Contrairement aux travaux présentés dans le chapitre 1, dédiés à l'étude de la pression limite qui l'on peut atteindre dans le domaine de l'UHV, nous nous sommes limités dans notre analyse aux premières deux/trois heures de mesure. Cela nous a paru raisonnable, compte-tenu de la nature superficielle de la contamination résiduelle et des phénomènes physico-chimiques caractéristiques du procédé de nettoyage étudiés.

La figure 3.12 ci-dessous montre le graphique du signal donnée par le dégazage de la chambre vide (appelée par la suite « référence ») en fonction du temps de pompage. Ce signal est obtenu comme la somme des contributions de tous les pics de masse identifiés. Pour chaque masse, le signal (c'est-à-dire le courant électrique issu des ions détectés) mesuré par le RGA est exprimé par le logiciel de l'instrument en termes de pression partielle ([torr]) ; dans la suite nous nous référerons donc à la pression partielle des masses mesurées. Dans ce graphique, la relation caractéristique du dégazage provenant du procédé de désorption de l'eau ($P(t) \propto t^{-1}$) est bien visible :

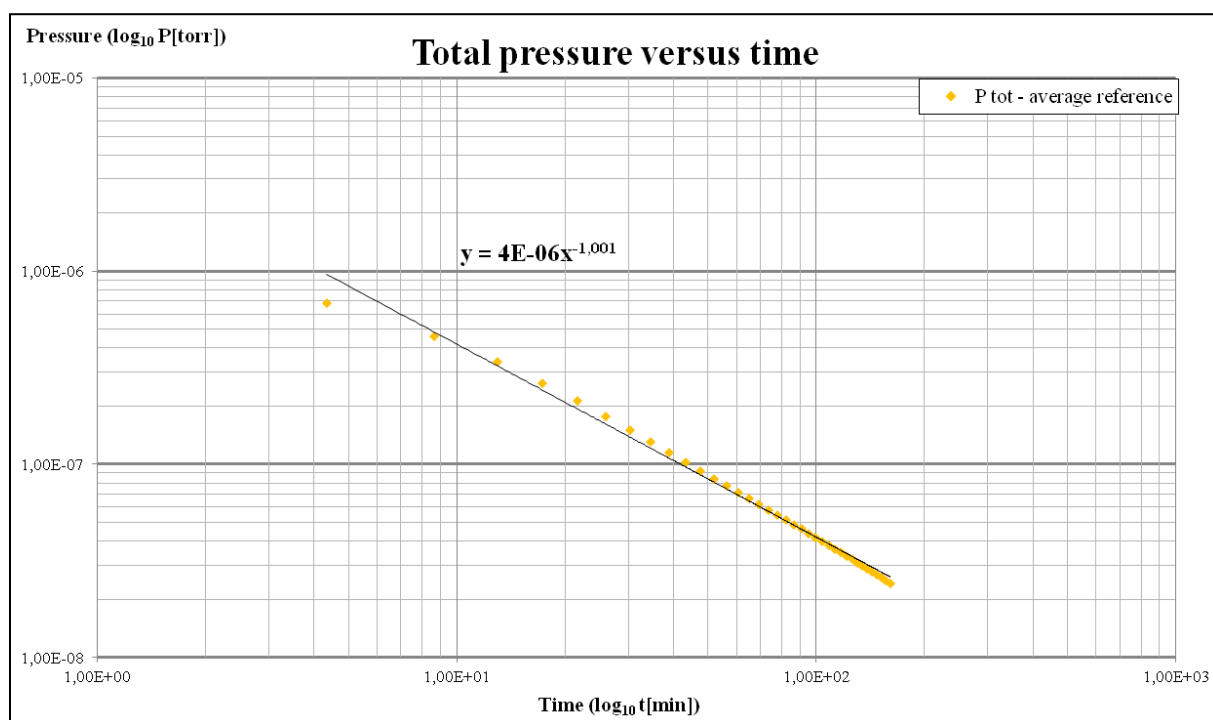


Figure 3.12 : graphique, en échelle logarithmique, de l'évolution à température constante ($T = T_{\text{ambiante}}$) de la pression totale en fonction du temps de pompage pour la référence (chambre vide). La pression totale est donnée par la somme de toutes les pressions partielles mesure par le RGA. La courbe présentée est donnée par la moyenne sur cinq mesures.

3.2.1 Caractérisation préliminaire du spectre de masse d'un échantillon après nettoyage

Afin de démarrer la caractérisation du nettoyage par spectrométrie de masse, nous avons recherché dans les spectres RGA les masses caractéristiques des spectres de fragmentation des substances identifiées dans l'analyse chromatographique préliminaire de manière à comprendre si ces ions pouvaient être représentatifs de l'échantillon.

Dans un premier temps, nous avons mesuré par RGA un échantillon qui a subi le même traitement que celui analysé par TDGCMS : nous avons utilisé un stator d'ATH 2303 M complet, sorti directement de la production après le procédé de nettoyage industriel (machine Durr). Afin de favoriser le dégazage des substances résiduelles présentes sur la surface de l'échantillon, nous avons chauffé l'échantillon jusqu'à une température de 90 °C avec le système des émetteurs IR. Cette même procédure a été conservée pour la définition de la référence.

La mesure d'un stator complet chauffé à une température de 90 °C donne un signal suffisamment important qui permet de le distinguer du signal de référence. Il faut noter que sur la pression totale la différence de dégazage est faible entre la mesure avec échantillon et la référence. Cela est raisonnable si on considère que la surface d'un stator complet représente environ le 10% de la surface totale de la chambre et que la contribution principale ($\approx 85\%$) au dégazage total d'une surface métallique non étuvée dans les premières heures est donnée par l'eau désorbée par chaque surface. Néanmoins, les pressions partielles des ions associés à la contamination résiduelle de l'échantillon que l'on étudie (pics du 1^{er} et 2^{ème} groupe) sont significativement plus élevées comparées à la référence de la chambre.

Nous avons donc analysé en détail les spectres de masse obtenus pour la mesure d'un stator et nous les avons comparés avec ceux de la référence. Les figures de 3.13 à 3.15 ci-dessous présentent les spectres de masses, en échelle linéaire, de l'échantillon représentatif du nettoyage industriel par rapport à la référence. Les spectres se réfèrent au dixième cycle de mesure, c'est-à-dire environ 40 minutes après le début de la mesure, quand l'effet de la température sur le dégazage de la contamination résiduelle est assez important.

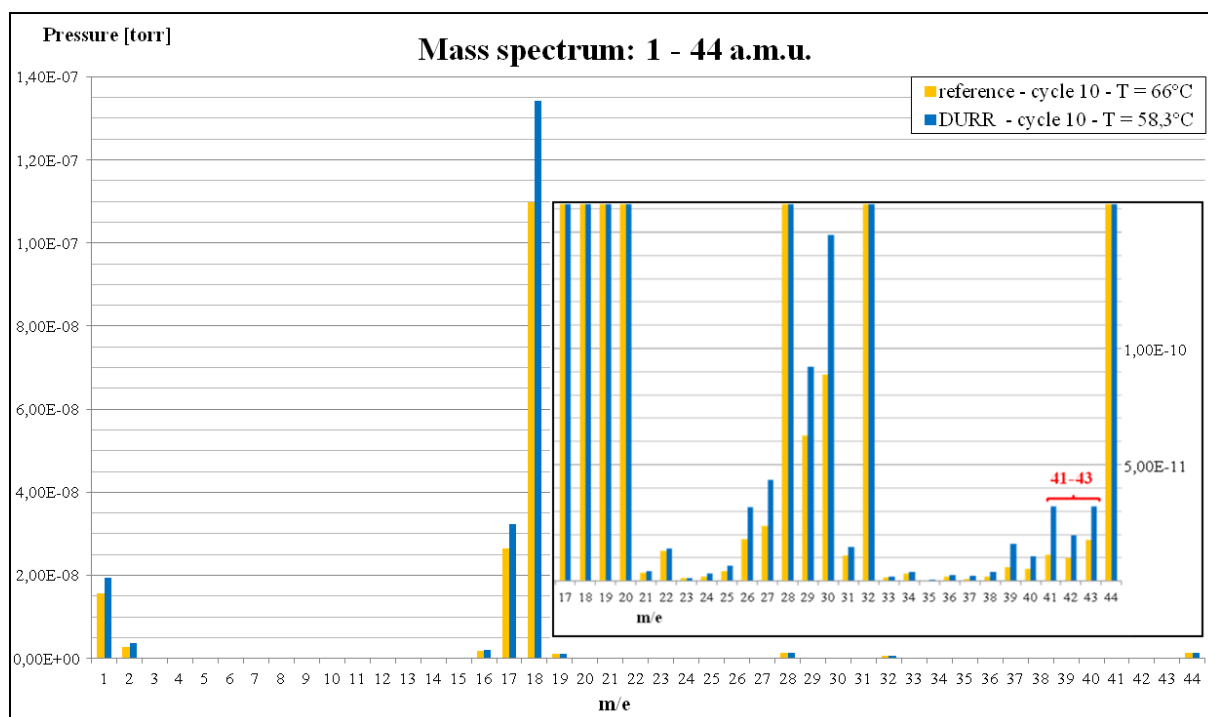


Figure 3.13 : spectre de masse dans la gamme de 1 à 45 m/e, au dixième cycle de mesure, pour le stator complet après nettoyage industriel (en bleu). On peut voir la différence très importante entre les valeurs des pressions partielles, typiquement entre celles des masses de l'eau, pics 17 et 18, et les autres. En jaune le spectre de la référence.

Dans ce spectre, on peut voir que les pics 18 et 17, caractéristiques de l'eau, représente la contribution très majoritaire au dégazage total, environ le 80% de la pression totale, ce qui est habituel.

Ensuite, on note bien le couple de pics 41 et 43, que l'on retrouve dans plusieurs composés identifiés par l'analyse TD-GCMS. Il faut dire que l'écart entre les valeurs de l'échantillon et de la référence pour ces deux pics est significativement plus important que pour les autres pics. En fait, si, pour le pic 18, la hauteur du pic pour l'échantillon est +22% par rapport à celui de la référence, pour les pics 41 et 43, l'écart est de +184% et +82% respectivement.

A noter aussi le pic 39, qui présente un écart aussi important que le pic 41 (+168%). Ce pic aussi est en fait associable aux chaînes carbone-hydrogène de certains composés identifiés suite à l'analyse chromatographique, comme les aldéhydes et les alcools (voir les spectres de fragmentation correspondants dans le paragraphe 3.1.3.2 sur l'analyse TD-GCMS préliminaire). A noter que la couple de masses 39-41 ne peut pas être associée au potassium, non trouvé par XPS et pour lequel les rapports isotopiques sont de 93.26% pour le pic 39 et 6.74% pour le pic 41.

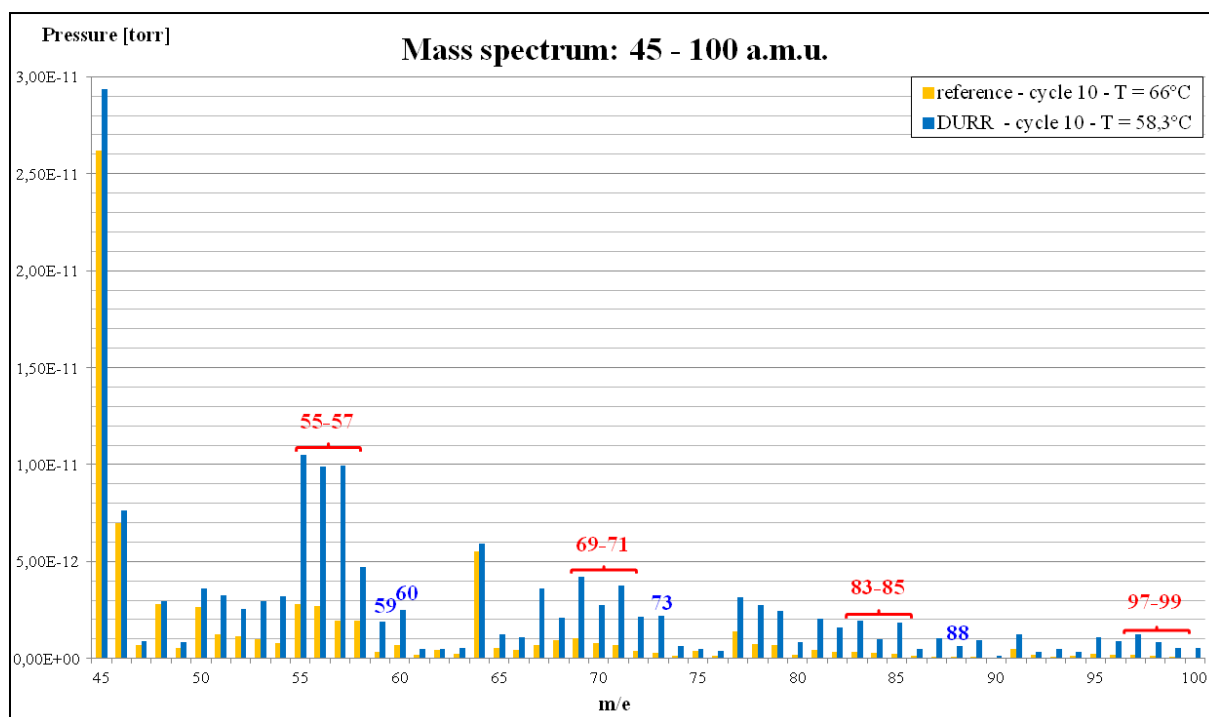


Figure 3.14 : spectre de masse dans la gamme de 45 à 100 m/e au dixième cycle de mesure pour un stator complet après nettoyage industriel (en bleu). Les couples de pics du 1^{er} groupe (rouge) et les pics du 2^{ème} groupe (bleu foncé), identifiés suite à l'analyse TD-GCMS, sont mis en évidence. En jaune, le spectre de la référence.

Dans la gamme de masses de 45 à 100 m/e, on retrouve tous les pics sélectionnés suite à l'analyse TD-GCMS. Notamment, on peut reconnaître les couples de pics du premier groupe, c'est-à-dire les couples 55-57, 69-71, 83-85 et 97-99, ainsi que tous les pics du deuxième groupe (les pics 59, 60, 73 et 88).

Le spectre met aussi en évidence la présence des autres pics qui montrent une différence de valeur significative entre la mesure de l'échantillon et la référence. C'est le cas, par exemple, du pic 56 que l'on retrouve dans les alcènes et les alcools, des pics 67, 81 et 95, présents aussi dans les aldéhydes ou des pics 77 et 89 des éthers de polyéthylène glycol. Il s'agit donc toujours d'ions très communs à la matière organique, que l'on peut associer aux radicaux organiques des molécules identifiées par la caractérisation TD-GCMS (voir le paragraphe 3.1.3.2).

Il faut souligner que, surtout dans la gamme des masses les plus lourdes, les valeurs de la pression partielle sont assez faibles. Néanmoins, l'écart avec les valeurs respectives de la référence, souvent comparables au bruit du fond de la mesure, estimé à 1E-13 torr (voir le paragraphe 2.1.3 « Procédure de mesure RGA », dans le chapitre 2), est toujours très important.

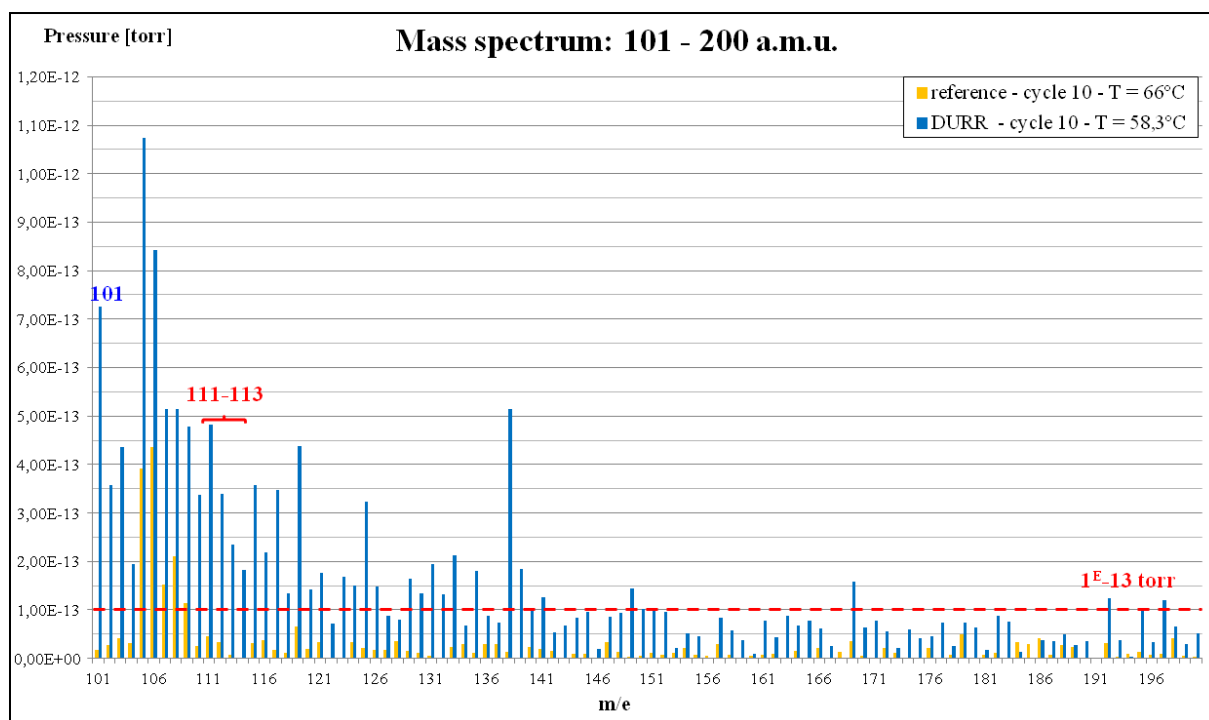


Figure 3.15 : spectre de masse dans la gamme de 101 à 200 m/e au dixième cycle de mesure pour un stator complet après nettoyage industriel (en bleu). La couple de pics 111-113 du 1^{er} groupe (rouge) et le pic 101 du 2^{ème} groupe (bleu foncé), identifiés suite à l'analyse TD-GCMS, sont mis en évidence. En jaune, le spectre de la référence. La ligne rouge en pointillés indique la limite de sensibilité de la mesure, c'est-à-dire 1E-13 torr.

Pour la gamme de masses de 101 à 200 m/e, il faut noter que presque toutes les valeurs des pressions partielles pour la référence sont au-dessous de 1E-13 torr. Cette valeur représente la limite de sensibilité des mesures pour la procédure expérimentale utilisée. Seulement les pics de 105 à 109 sont au-dessus de cette valeur limite.

La mesure de l'échantillon, au contraire, révèle des valeurs bien au-dessus de 1E-13 torr. Notamment, parmi ces pics, on observe très clairement le pic 101 du deuxième groupe, ainsi que le couple 111-113 et le pic 125 associables au premier groupe des pics identifiés par chromatographie. De plus, on peut voir un pic important à 138 m/e, associable aux certains éthers de polyéthylène glycol, comme l'éther de triéthylène glycol monododecyl.

Cette première analyse des spectres de masse paraît donc confirmer la présence des ions identifiés sur les spectres de fragmentation des composés détectés par l'analyse TD-GCMS/FID préliminaire. Nous arrivons à discriminer, dans les spectres relatifs à la mesure avec échantillon, les masses de deux groupes suivants :

- Groupe 1 : les ions associés à une contamination organique générique et, notamment, les couples de pics centrés autour de multiples de 14 a.m.u. liées aux chaînes carbone-hydrogène des radicaux organiques;
- Groupe 2 : les ions que l'on a associés à certaines molécules spécifiques, notamment, les pics 59, 60, 73, 88 et 101.

Dans la suite de l'étude, nous analyserons, donc, principalement les pics de ces deux groupes, afin de chercher à évaluer les propriétés qui puissent les lier aux caractéristiques physico-chimiques du procédé de nettoyage.

Pour compléter la caractérisation des spectres RGA, ainsi que pour étudier ensuite le nettoyage, il faut pouvoir modifier les paramètres du procédé. Cela nous permettra d'analyser l'impact des paramètres du nettoyage en termes de contamination résiduelle et donc de spectre de masse obtenu. Comme montré dans le chapitre 2, le nettoyage industriel pose deux problèmes : il ne permet pas d'apporter de modifications au procédé et il n'est pas vraiment répétable. Pour régler ce problème, nous avons développé en laboratoire une « copie » du nettoyage industriel, dont on peut mieux gérer les paramètres (voir les paragraphes 2.5 « Description de la chaîne de production des turbines et des stators des pompes turbo moléculaires hybrides » et 2.5.1 « Description du nettoyage « in vitro » »).

Après avoir analysé l'effet du chauffage de l'échantillon sur la pression partielle des pics de chaque groupe, nous caractériserons le procédé de nettoyage « in vitro » selon ses propriétés physico-chimiques. Cette première partie de l'analyse nous permettra d'identifier un nombre assez limité de pics de masse que l'on pourra lier, mieux que les autres, aux propriétés du procédé. Ensuite, nous utiliserons ce nombre limité de pics pour mieux détailler la caractérisation du procédé de nettoyage « in vitro ».

3.2.2 Étude du dégazage de la contamination résiduelle en fonction de la variation de la température de la surface de l'échantillon

L'équipement utilisé pour cette étude donne la possibilité de chauffer sélectivement les échantillons par un système de lampes infrarouges, afin de favoriser le procédé de désorption des résidus présents sur la surface de l'échantillon. En effet, on observe qu'en général le taux de dégazage augmente en fonction de la température, selon l'énergie de désorption caractéristique de la molécule et les propriétés de la surface (voir le chapitre 1, paragraphe 1.2.1.1 « Influence de la température sur le taux de dégazage »).

Dans le dispositif expérimental utilisé pour notre étude, les rapports entre les surfaces des échantillons étudiés et la surface totale de la chambre sont très petits ($S_{\text{stator}}/S_{\text{chambre}} \approx 10\%$ et $S_{\text{pale}}/S_{\text{chambre}} \approx 0.4\%$) : le chauffage des échantillons favorise le dégazage des contaminants de leur surfaces et permet une détection améliorée. Le support des échantillons est également intéressé par le chauffage IR. Néanmoins, dans ce cas aussi le rapport entre les surfaces est petit, $S_{\text{support}}/S_{\text{chambre}} \approx 11\%$, d'autant plus qu'une partie de sa surface est masquée par l'échantillon. Mais sa contribution au signal n'est pas négligeable par rapport à celle des échantillons. Il faut noter que la disposition des émetteurs IR est telle que pendant le chauffage les parois de la chambre de mesure ne sont pas chauffées directement et leur variation de température est négligeable (voir chapitre 2, paragraphe 2.1.2 « Banc de mesure RGA »).

Le rapport entre les surfaces en jeu entraîne donc une contribution au dégazage global donnée par le support et les échantillons faible, même lors du chauffage. Il faut noter en fait que, comme montré dans le chapitre 1 (références bibliographiques [16] et [17]), le dégazage global d'une surface métallique non étuvée est dominé par celui de l'eau ($\approx 85\%$) et, en moindre quantité, par celui d'autres éléments, comme l'hydrogène, le méthane et le dioxyde de carbone. Il est aussi démontré ([18], [20], [23] et [24]) que le dégazage est déterminé principalement par les caractéristiques de l'air à laquelle est exposée la surface métallique. Le dégazage global, ainsi que celui de chaque élément dont la contribution est normalement majoritaire (pics 18, 28, 44, etc.), est donc gouverné par celui de la surface de la chambre et la contribution de l'échantillon est marginale.

Concernant les masses que nous avons associées aux produits résidus du nettoyage (ceux du 1^{er} et 2^{ème} groupe), elles sont caractérisées par une pression partielle très faible en absence d'échantillon. En effet, dans la mesure de la chambre vide, la contribution à ces espèces est, en principe, liée seulement au gaz résiduel issu de la remise à l'air du dispositif, où elles sont très minoritaires (la présence de ces ions est justifié par le fait que, au moins pour ceux du 1^{er} groupe, ils sont très communs à la matière organique). Le dégazage lié à ces masses est donc encore une fois gouverné par la surface de la chambre et la contribution du support, même s'il est chauffé, reste secondaire.

Concernant les échantillons analysés, les composés liés à la contamination résiduelle du nettoyage sont abondantes sur la surface de ces pièces. Pour les masses associées à ces composés, la contribution de l'échantillon devient donc significative, surtout lors du chauffage de la surface. Pour les masses du 1^{er} et 2^{ème} groupe, l'écart des valeurs des pics est très important entre la mesure de l'échantillon et la référence (chambre à température ambiante + support chauffé).

Dans la suite nous discuterons, d'abord, la contribution au dégazage liée au chauffage du support des échantillons et, ensuite, celle liée au chauffage d'un échantillon.

L'impact de la variation de la température du support des échantillons sur le dégazage de la chambre vide est bien visible dans la figure 3.16 ci-dessous. Cette figure met en évidence la différence entre deux mesures RGA de la pression totale de référence, donnée par la somme de toutes les pressions partielles. Les points jaunes décrivent le suivi de la pression à température constante ($T = T_{\text{ambiante}}$), avec les barres d'erreur fixées à $\pm 15\%$. Les points bleus représentent le suivi de la pression pour la mesure avec le support des échantillons chauffé jusqu'à une température de 90 °C. Enfin, la courbe pleine montre l'évolution de la température du support.

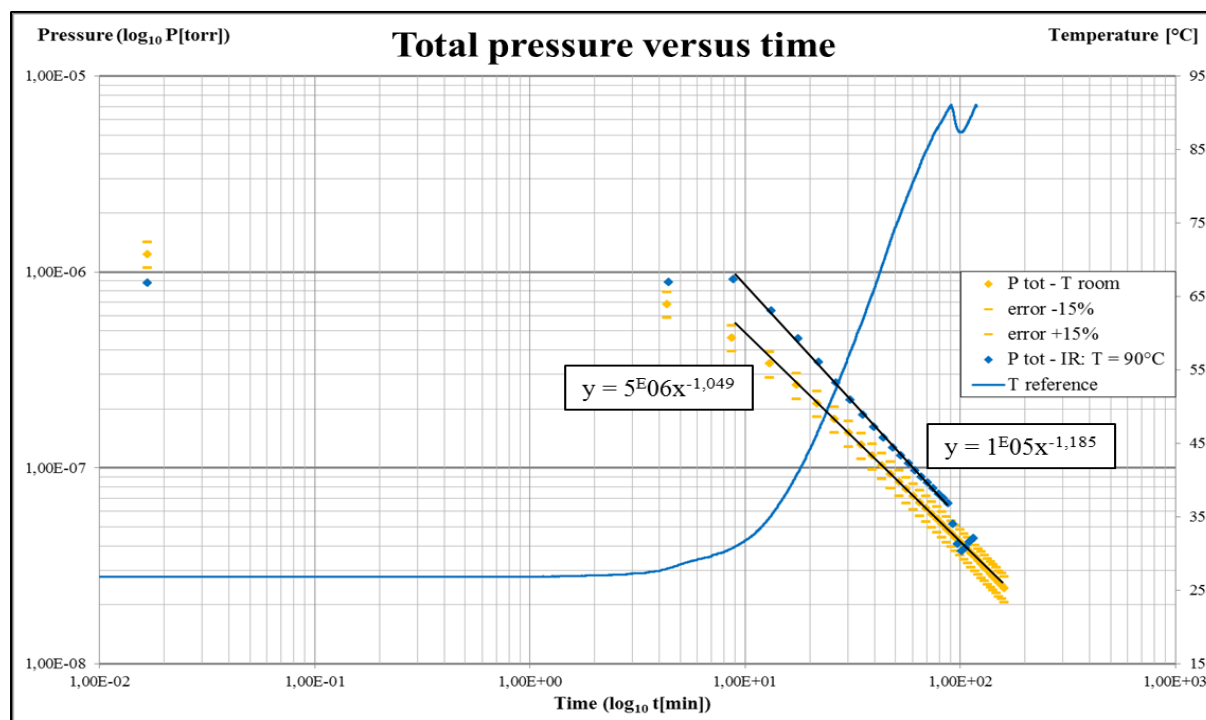


Figure 3.16 : graphique de la variation de la pression totale en fonction du temps de pompage. Les points jaunes décrivent la pression totale pour la chambre vide à température constante ($T = T_{\text{ambiante}}$). Les points bleus représentent la mesure avec les émetteurs IR allumés. La température à atteindre sur le support, courbe pleine bleu, est fixée à 90 °C.

On peut voir dans la figure 3.16 le déplacement initial de la courbe bleue, relative à la mesure avec les émetteurs IR allumés, à un niveau plus haut lors de la variation de la température du support. Cette variation est en accord avec l'augmentation du taux de dégazage en fonction de la température montré dans le chapitre 1. En fait, avec l'augmentation de la température du support, on observe un incrément de la pression par rapport à la mesure à température ambiante, ce qui correspond à l'incrément du taux de dégazage des molécules préalablement adsorbées, et notamment de l'eau, sur la surface métallique du support. Une variation de la pression peut être observée aussi lorsque la température du support atteint 90 °C et que la régulation de l'alimentation des émetteurs se met en fonction.

Malgré ces variations de la pression donnée par la contribution du support lors du changement de sa température, on observe que la tendance globale reste la même que à température constante. Notamment, on observe que pour les deux suivis la pression totale varie en fonction du temps selon la proportionnalité : $P(t) \propto t^{-\alpha}$, avec $\alpha \approx 1$ pour chaque courbe (la relation est calculée pour les valeurs à partir du 3^{ème} point de mesure jusqu'au la mise en route de la régulation de la température).

Un comportement analogue à celui mis en évidence pour la pression totale est relevé pour la pression partielle de chaque ion de la gamme de masses analysée, comme anticipé au début du paragraphe. Les figures ci-dessous (figure 3.17 et 3.18) présentent deux exemples de ce même comportement de la pression partielle en fonction du temps pour deux masses représentatives du 1^{er} et 2^{ème} groupe, respectivement.

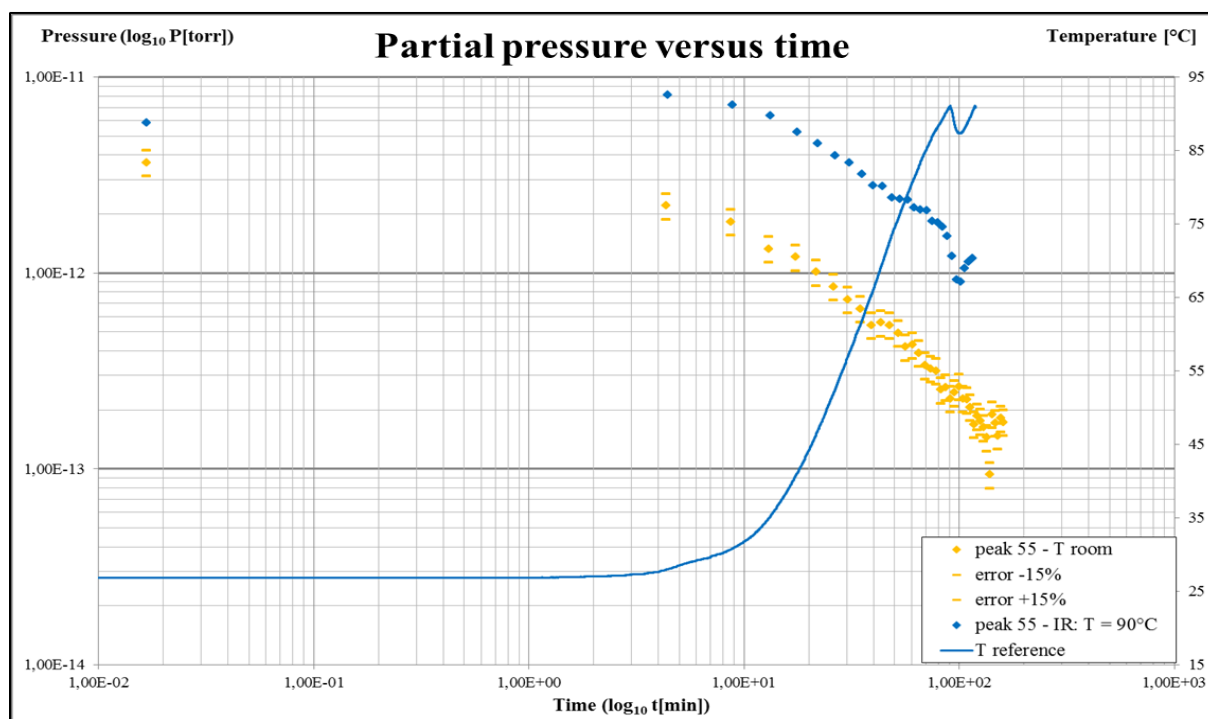


Figure 3.17 : graphique de la variation de la pression partielle de la masse 55 (1^{er} groupe) en fonction du temps de pompage. Les points jaunes décrivent la pression totale pour la chambre vide à température constante ($T = T_{\text{ambiante}}$). Les points bleus représentent la mesure avec les émetteurs IR allumés. La température à atteindre sur le support, courbe pleine bleu, est fixée à 90 °C.

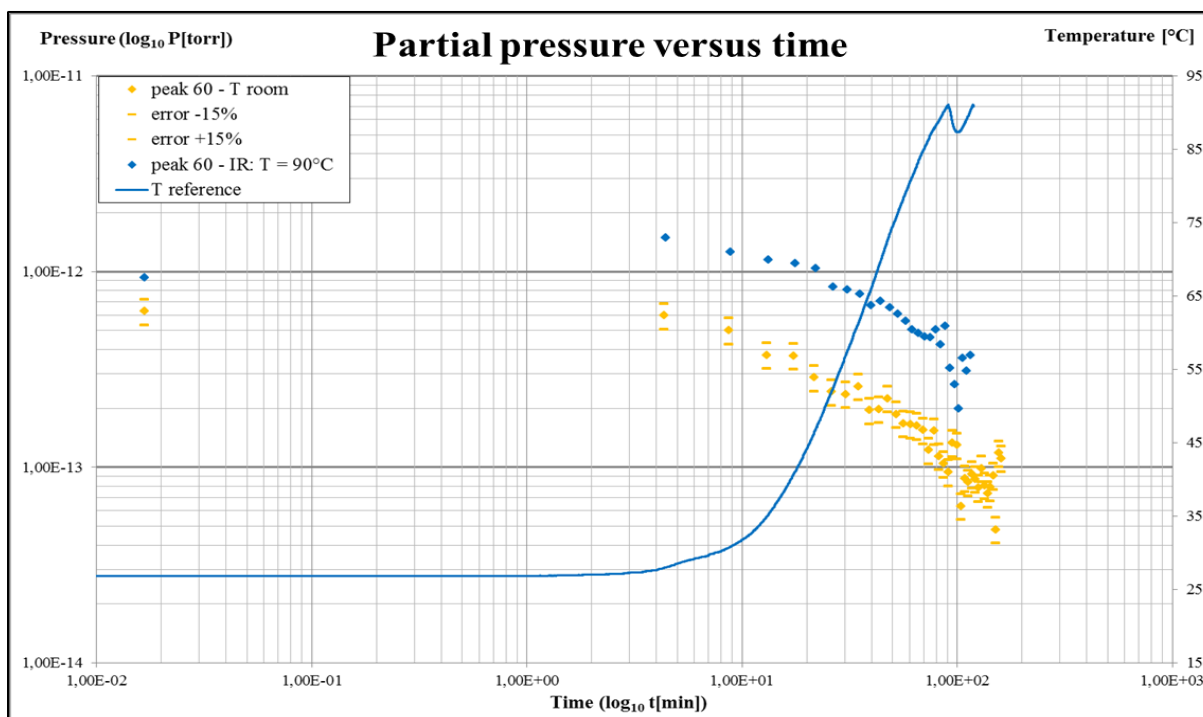


Figure 3.18 : graphique de la variation de la pression partielle de la masse 60 (2^{ème} groupe) en fonction du temps de pompage. Les points jaunes décrivent la pression totale pour la chambre vide à température constante ($T = T_{\text{ambiante}}$). Les points bleus représentent la mesure avec les émetteurs IR allumés. La température à atteindre sur le support, courbe pleine bleu, est fixée à 90 °C.

Concernant la référence (c'est-à-dire la mesure de la chambre vide), on voit bien que la contribution principale au dégazage est donnée par les parois à température presque constante de la chambre de mesure, alors que le dégazage issu du chauffage du support joue un rôle secondaire. Cela est visible pour tous les ions de la gamme analysé.

Concernant la contribution au dégazage liée à la présence d'un échantillon, la figure 3.19 ci-dessous présente le graphique du suivi de la pression totale lors de la mesure RGA d'un stator complet après nettoyage « in vitro » avec chauffage IR allumé (points bleus) par rapport à la référence de la chambre vide (points jaunes). Les valeurs de pression totale sont données par la somme des pressions partielles. Le graphique montre aussi les courbes de la variation de la température, mesurée par le capteur fixé au support des échantillons.

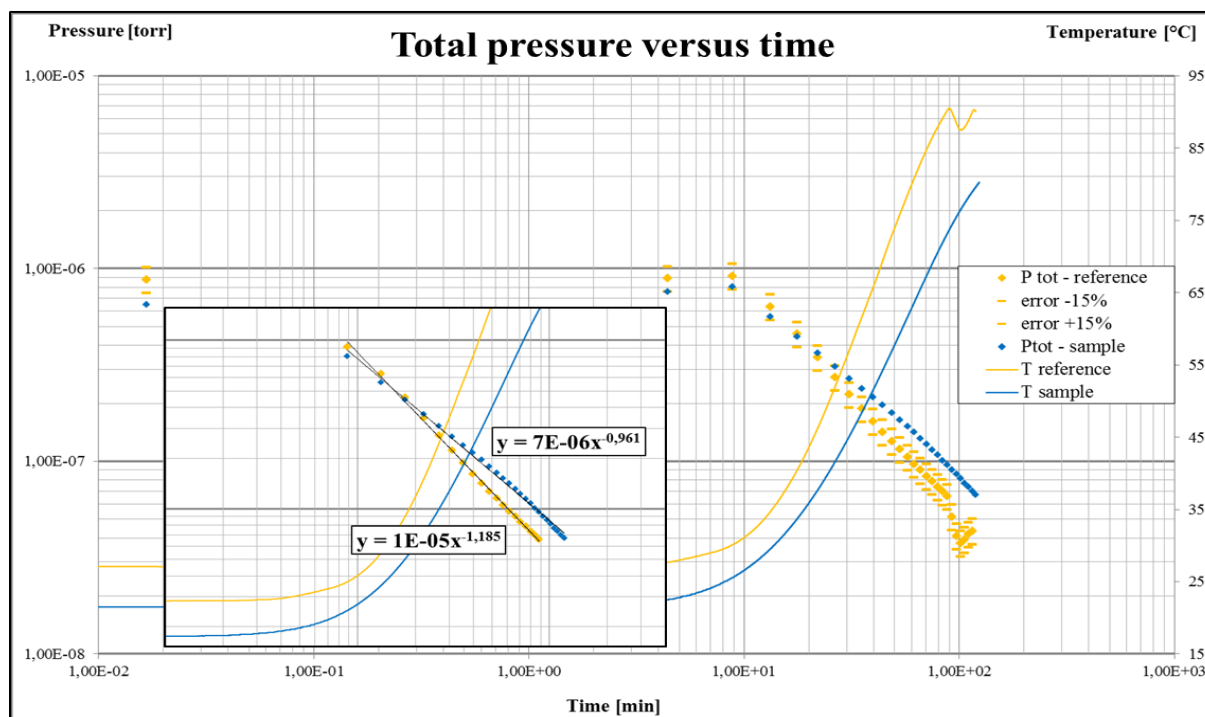


Figure 3.19 : graphique du suivi de la pression totale en fonction du temps de pompage. Les points bleus se réfèrent à la mesure RGA avec un échantillon de stator après nettoyage « in vitro ». Les points jaunes se réfèrent à la référence (chambre vide). Dans le graphique il y a aussi les suivis des températures mesurées sur le support des échantillons. Dans la fenêtre sont explicitées les relations de la pression en fonction du temps, $P(t)$, de deux suivis de la pression.

En regardant le graphique de figure 3.19, on observe d'abord que les deux valeurs initiales de pression sont différentes. Cela est peut être imputé aux conditions de l'atmosphère extérieure (humidité, etc.) lors de l'ouverture de la chambre de mesure et la suivante exposition à l'air.

Néanmoins, les deux courbes de la pression totale ont la même tendance. Notamment, après l'augmentation initiale de la pression due à la variation de température du support et/ou échantillon, on assiste à la diminution de la pression selon la loi déjà mis en évidence, $P(t) \propto t^{-\alpha}$, avec $\alpha \approx 1$ pour chaque courbe (0.961 pour la mesure avec échantillon et 1.185 pour la référence, voir la fenêtre dans le graphique). Cela est cohérent avec les hypothèses faites au début du paragraphe. En considérant les valeurs des rapports entre les différentes surfaces métalliques qui dégazent (celles de chambre, support et échantillon), nous pouvons supposer que le dégazage total, dont la contribution majoritaire est issue du dégazage de l'eau, est gouverné principalement par la surface intérieure de la chambre. Ce phénomène a lieu à température presque constante, ce qui est démontré par les valeurs proches de 1 du coefficient α dans la relation entre pression et temps de pompage. En termes d'évolution de la pression totale, la contribution de l'échantillon analysé est donc secondaire.

Néanmoins, la présence de l'échantillon pourrait être à l'origine de la différence entre les valeurs des deux coefficients α calculées. En effet, bien que la tendance générale puisse être considérée semblable, on observe que l'écart entre les valeurs de la courbe de l'échantillon et la référence devient de plus en plus important et, après 30 minutes environ, il dépasse le seuil de la variabilité de la procédure de mesure, estimé à 15% (voir le paragraphe 2.1.3 « Procédure de mesure RGA », chapitre 2). Il paraît donc raisonnable d'attribuer cette variation à la présence de l'échantillon, ce qui confirme le rôle de la température alors que le rapport des surfaces est petit.

Pour étudier plus soigneusement la contribution de l'échantillon en termes de dégazage, nous analyserons en détails les évolutions de la pression partielle pour quatre ions représentatifs des trois contributions au dégazage total. Pour les gaz dont la contribution au dégazage est majoritaire, nous considérerons l'ion 18, pic principal de l'eau (figure 3.20). Pour les ions caractéristiques de la contamination présente sur la surface de l'échantillon, nous analyserons l'ion 55 (figure 3.21), représentatif du 1^{er} groupe, et les ions 60 et 88 (figures 3.22 et 3.23 respectivement) pour le 2^{ème} groupe.

Dans la suite, nous utiliserons une échelle linéaire pour les graphiques des courbes de pression partielle au lieu de l'échelle logarithmique. Cela en raison du fait que l'échelle logarithmique peut « écraser » les variations des courbes, ce qui rend moins visibles les petits détails.

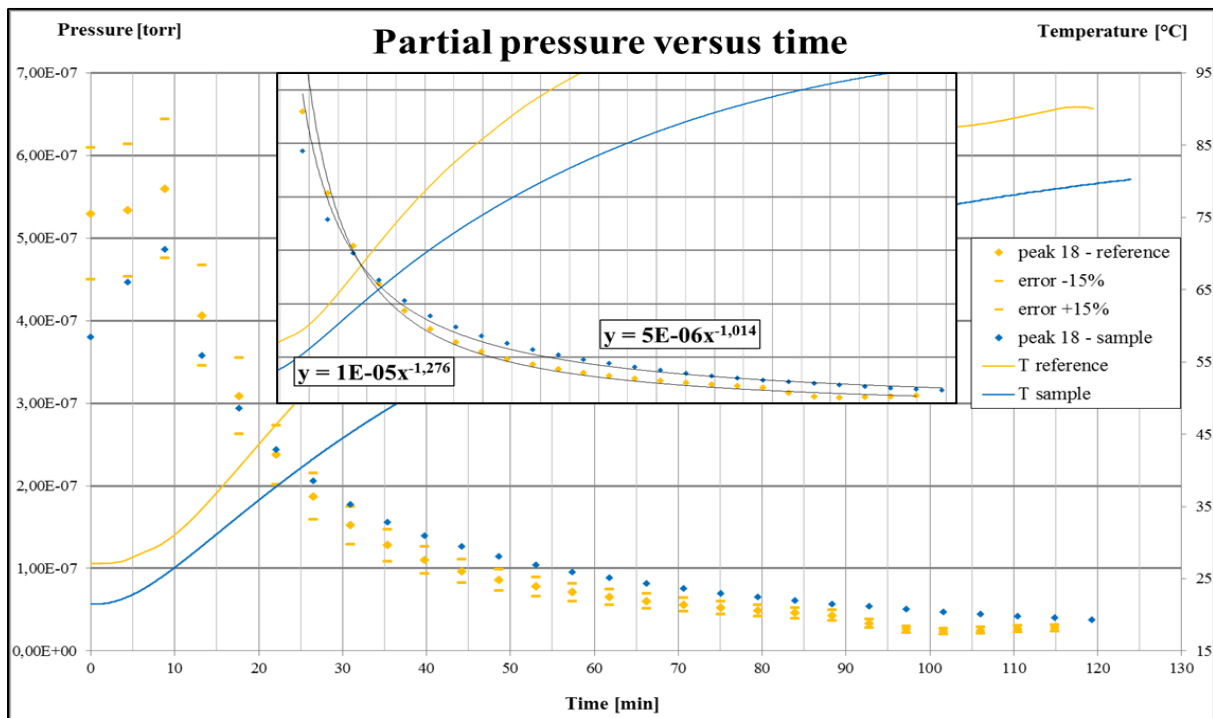


Figure 3.20 : graphique du suivi de la pression partielle de l'ion 18 en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues se réfèrent à une mesure avec un échantillon de stator après nettoyage « in vitro ». Les courbes jaunes décrivent la référence. Dans la fenêtre sont explicitées les relations de la pression partielle en fonction du temps, $P(t)$, de deux suivis de la pression.

Le graphique du suivi des signaux du pic 18 paraît confirmer les hypothèses faites pour le dégazage total. Comme on s'y attendait, le comportement des deux courbes de la masse 18 sont semblable aux celles de la pression totale, comme montré aussi par les valeurs du coefficient α , dans ce cas aussi très proches de 1. Cela confirme le rôle dominant de la surface intérieure de la chambre par rapport aux ceux du support et de l'échantillon. Ce qui est raisonnable en considérant que les rapports entre leurs surfaces sont $\ll 1$ ($S_{\text{support}}/S_{\text{chambre}} \approx 11\%$ et $S_{\text{stator}}/S_{\text{chambre}} \approx 10\%$). Cette condition est commune à tous les ions associables au dégazage d'une surface métallique non étuvée : ions 28 (CO et N₂, le gaz injecté dans la chambre pour la remise à l'air), 32 (O₂), 44 (CO₂), etc.

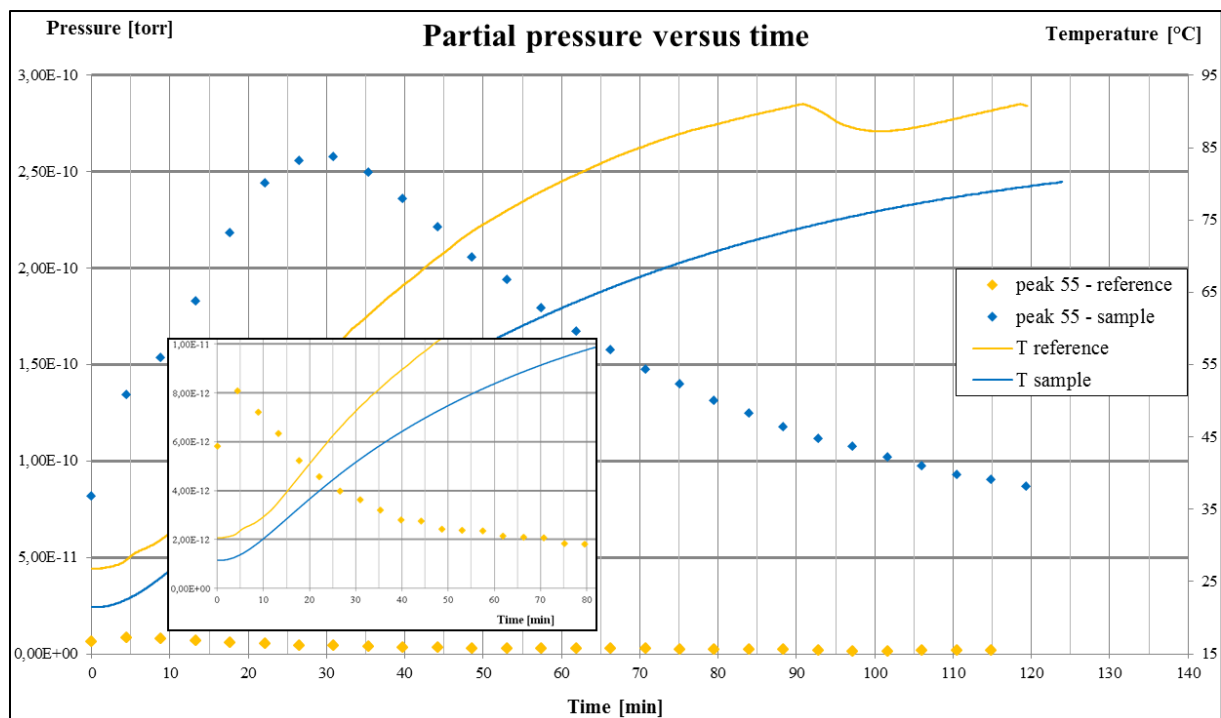


Figure 3.21 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 55 (1^{er} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues se réfèrent à une mesure avec un échantillon de stator après nettoyage « in vitro ». Les courbes jaunes décrivent la référence. Dans la fenêtre le détail du suivi de la pression pour la référence est mis en évidence.

Pour le pic 55, ainsi que pour les autres pics du groupe 1, on observe une différence significative de la forme de la courbe pour la mesure avec échantillon (bleue) par rapport à la référence (jaune). Contrairement à l'évolution de la pression de la référence (que l'on peut voir dans la fenêtre de figure 3.21 avec le détail des premières minutes de la mesure), on peut voir en fait que la pression lors de la mesure avec échantillon atteint son maximum après environ 30 minutes du début du test, pour ensuite évoluer à peu près proportionnellement à $1/t$, $P(t) \propto t^{-0.874}$. Les courbes montrent aussi une différence significative en termes de valeur absolue de la pression. Notamment, la mesure avec échantillon a des valeurs beaucoup plus élevées par rapport à la référence. Ces différences de valeur et de comportement paraissent donc confirmer l'existence d'un lien entre ces pics et la présence de l'échantillon.

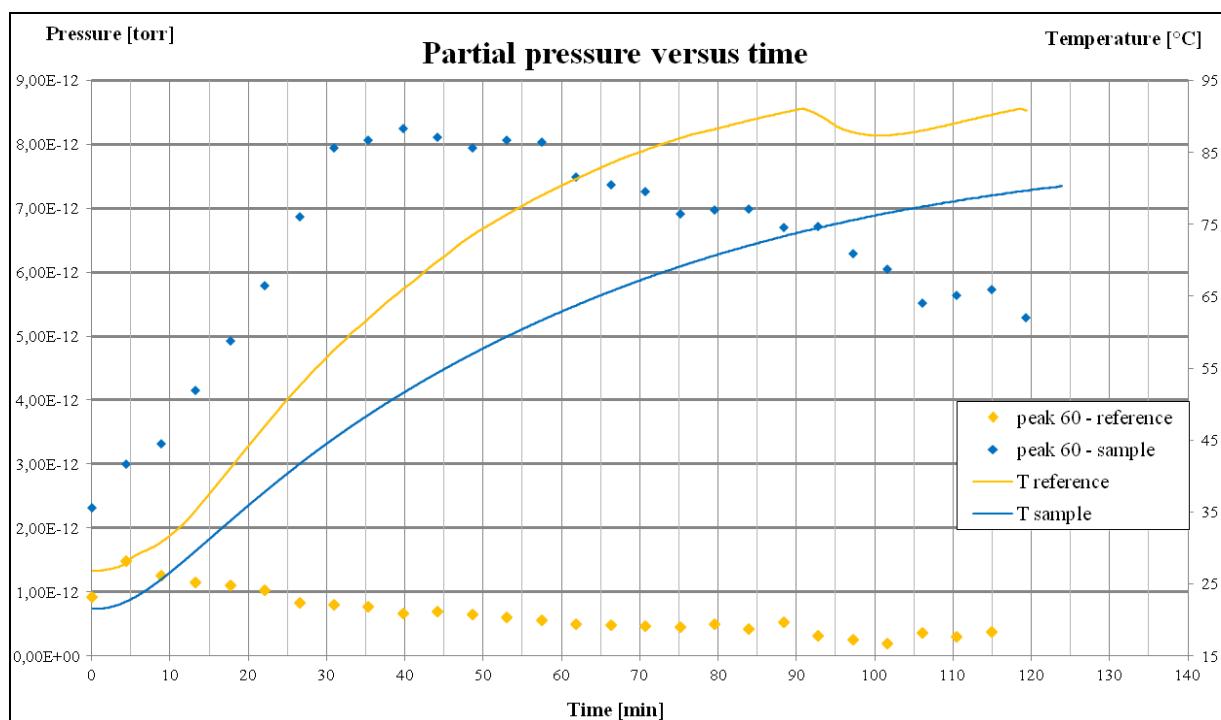


Figure 3.22 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 60 (2^{ème} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues se réfèrent à une mesure avec un échantillon de stator après nettoyage « in vitro ». Les courbes jaunes décrivent la référence.

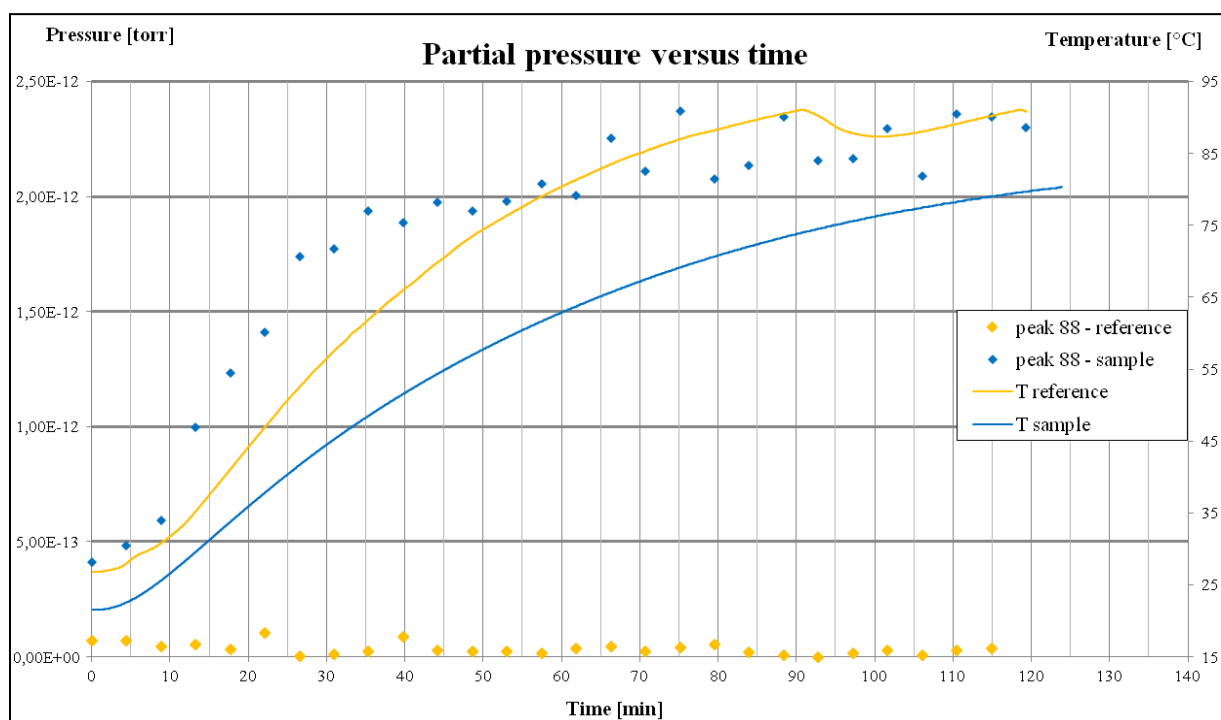


Figure 3.23 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 88 (2^{ème} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues se réfèrent à une mesure avec un échantillon de stator après nettoyage « in vitro ». Les courbes jaunes décrivent la référence.

Pour les pics du deuxième groupe, on observe un comportement différent par rapport aux autres déjà analysés. On peut voir que pour les deux pics la pression partielle augmente dans les premières 40 - 50 minutes environ. Ensuite, pour le pic 60, la pression partielle commence à descendre doucement et elle atteint des autres maximums. Pour le pic 88, au contraire, la pression partielle continue à monter, mais avec un incrément plus faible que dans les premières minutes.

Il faut dire que dans l'exemple ci-dessus, les valeurs pour ces pics sont assez faibles et, au début de la mesure, comparable avec les valeurs de la référence. Néanmoins, la différence entre les courbes est bien évidente et l'écart entre les valeurs pour la mesure avec échantillon et la référence devient de plus en plus significatif avec l'incrément de la température. Le comportement de la pression partielle observé pour les pics du deuxième groupe aussi paraît donc indiquer un lien entre ces masses et la présence de l'échantillon.

Conclusions.

Dans tous les tests effectués avec chauffage IR des échantillons, nous avons observé trois comportements différents de l'évolution de la pression partielle par rapport à la variation de température de l'échantillon :

- Pour les ions associés aux éléments issus de la remise à l'atmosphère du dispositif, on constate une augmentation soudaine de la pression partielle dans les premières minutes ($t < 10$ min), à la suite de laquelle on retrouve la dépendance typique par rapport au temps de pompage : $P(t) \propto t^{-1}$;
- Pour les ions du premier groupe (couples 41-43, 55-57, etc.), on observe une augmentation de la pression partielle dans les premières 30 minutes environ, à la suite de laquelle la pression descend progressivement, avec la relation $P(t) \propto t^{-\alpha}$, avec $\alpha \approx 1$ (figure 3.21) ;
- Pour les ions du deuxième groupe (ions 59, 60, 73, 88 et 101), on observe une augmentation progressive de la pression partielle jusqu'à un maximum, ou parfois un plateau, après environ 60 minutes (figures 3.22 et 3.23).

Les comportements des masses étudiées sont cohérents avec les hypothèses faites au début du paragraphe. Pour les ions associables au dégazage d'une surface métallique non étuvée, le dégazage paraît être gouverné par la surface de la chambre, significativement plus grande que ceux du support et des échantillons. La contribution donnée au dégazage par le chauffage du support et/ou des échantillons est secondaire et pas significative pour caractériser l'échantillon. Au contraire, la pression partielle des ions de deux groupes définis suite à l'analyse TD-GCMS paraît être affectée par la présence de l'échantillon. Cela est en accord avec la nature de ces ions, mise en évidence par les résultats de l'analyse chromatographique.

En considérant la dépendance de l'énergie de dégazage par la température de la surface (voir le paragraphe 1.2.1.1 « Influence de la température sur le taux de dégazage », dans le chapitre 1), nous pouvons aussi étudier la structure de la contamination superficielle résiduelle dont les différents ions sont caractéristiques. Nous avons déterminé l'évolution du dégazage en fonction de la température de l'échantillon pour les trois ions descriptifs de la contamination déjà analysés (figure 3.24, 3.25 et 3.26 ci-dessous), ce qui nous permet de comparer les énergies de désorption pour les trois ions. Il faut souligner que nous n'avons pas une connaissance absolue ni des composés présents dans les lessives ni des phénomènes qui ont lieu sur la surface de l'échantillon lors du nettoyage. Notre analyse est donc seulement qualitative, mais nous permet néanmoins d'avancer des hypothèses sur la structure de la contamination organique.

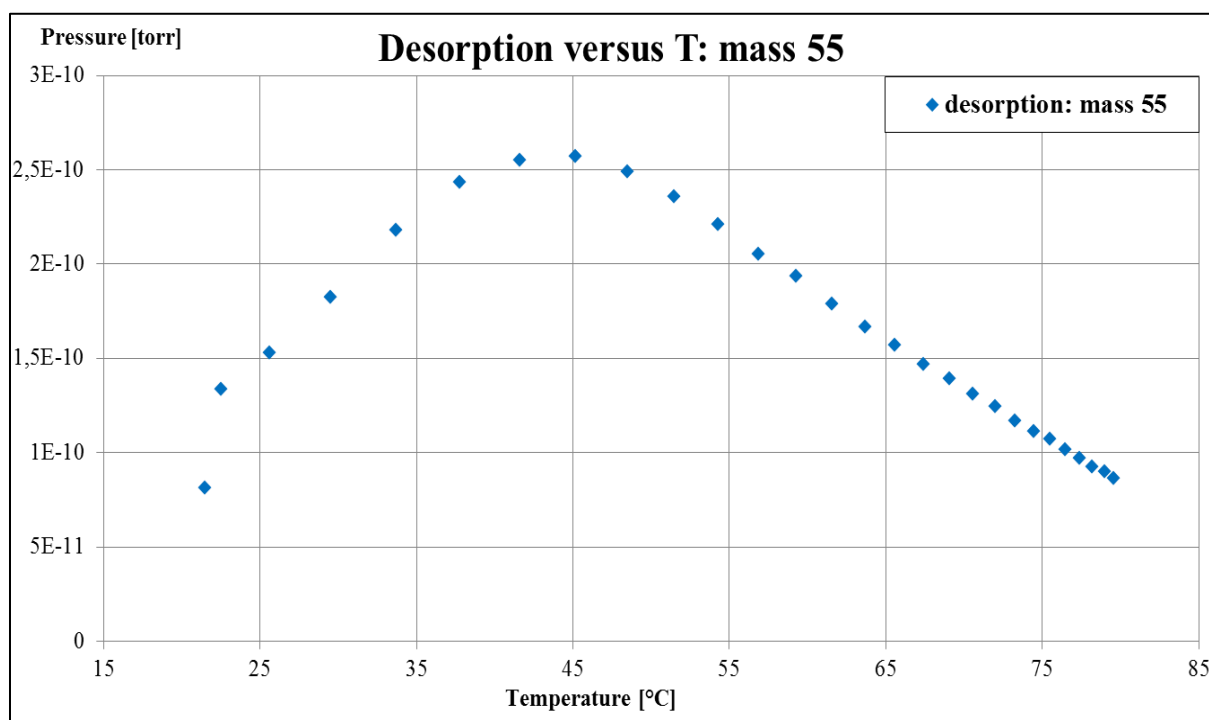


Figure 3.24 : graphique de l'évolution de la pression partielle de la masse 55 en fonction de la température de l'échantillon.

Pour l'ion 55, on peut voir le maximum du dégazage quand l'échantillon atteint 40 - 45 °C environ. Ensuite, la pression partielle baisse de manière constante.

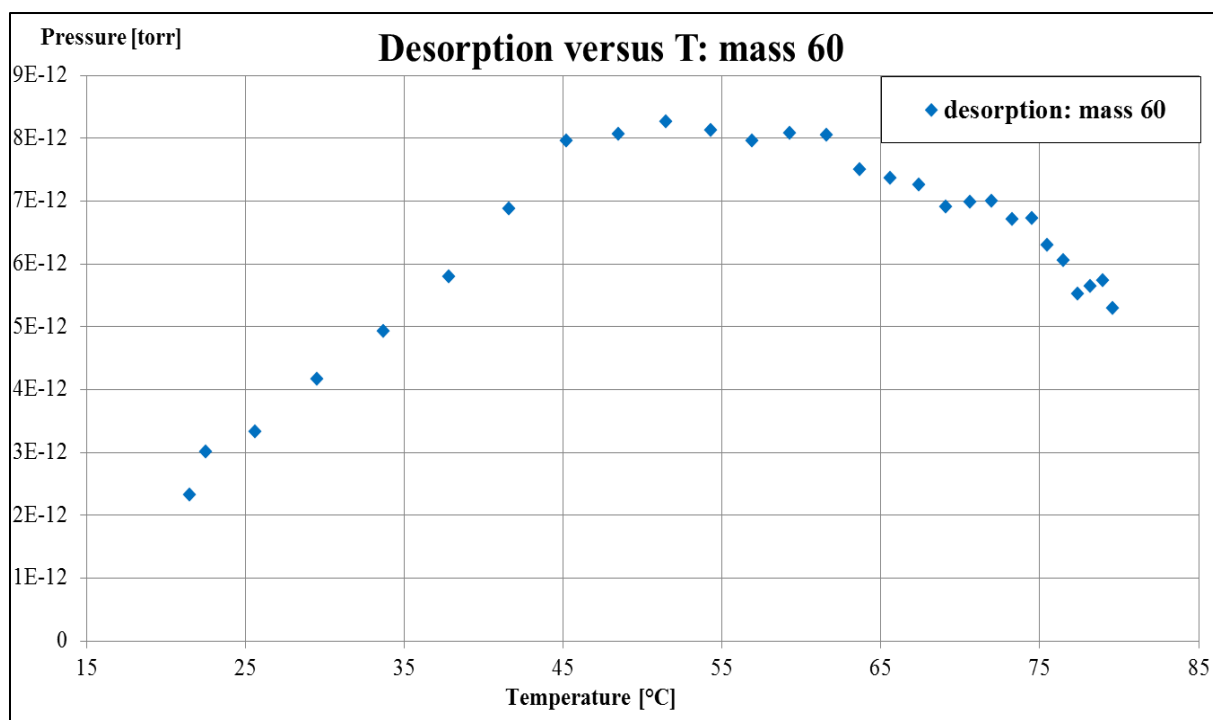


Figure 3.25 : graphique de l'évolution de la pression partielle de la masse 60 en fonction de la température de l'échantillon.

Initialement, la pression partielle de la masse 60 monte avec la température. Après avoir atteint le maximum à environ 50 °C, la pression partielle commence à baisser. Néanmoins, on peut noter la présence d'autres deux maximums, à environ 60 °C et 70 °C, respectivement.

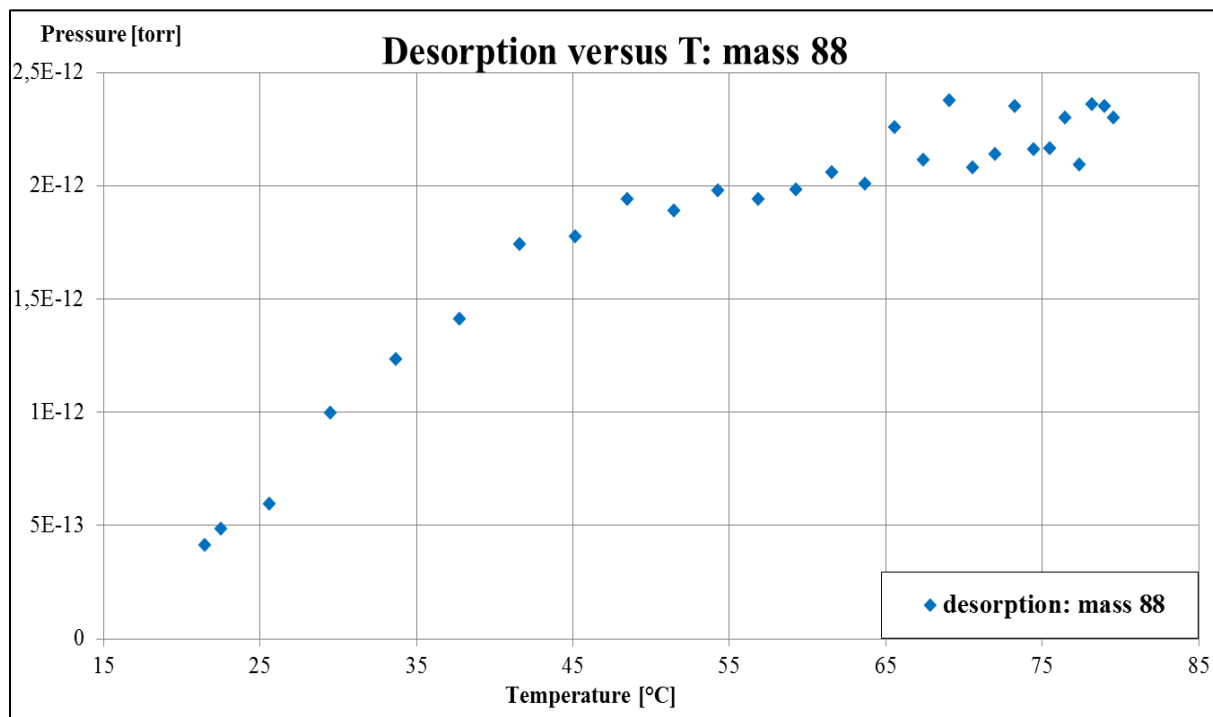


Figure 3.26 : graphique de l'évolution de la pression partielle de la masse 88 en fonction de la température de l'échantillon.

La pression partielle de la masse 88 monte avec la température de l'échantillon, mais sans atteindre un vrai maximum. On peut noter que la tendance de la courbe change autour de 50 °C ; après la pression partielle monte plus lentement.

Conclusions.

Suite à cette analyse, nous pouvons conclure que les pics du groupe 1 sont associés à une contamination liée de façon plus faible aux surfaces et qui nécessite donc d'une énergie moins intense pour dégazer, d'où le maximum en correspondance d'une température plus basse. Au contraire, les ions du deuxième groupe nécessiteraient d'une énergie plus grande pour pouvoir quitter la surface, en raison d'une liaison chimique plus forte des molécules avec la surface de l'échantillon.

Nous pouvons donc supposer que les ions du deuxième groupe représentent la couche de contamination directement liée à la surface métallique. Ils seraient donc plus représentatifs du procédé de nettoyage et des phénomènes physico-chimique qui ont lieu sur la surface lors du nettoyage. Au contraire, nous pouvons associer les ions du premier groupe à une contamination plus superficielle, liée pas directement à la surface métallique, mais plutôt aux premières couches de contaminants.

3.2.3 Caractérisation du procédé de nettoyage « in vitro »

Comme déjà remarqué, la caractérisation du procédé de nettoyage industriel présente deux problèmes :

- Il n'est pas possible de modifier le nettoyage industriel ;
- Le nettoyage industriel n'est pas véritablement répétable.

Pour s'affranchir de ces deux problèmes, nous avons étudié un procédé de nettoyage « in vitro ». Cela nous a permis d'obtenir une connaissance plus détaillée et un meilleur contrôle des caractéristiques du nettoyage que les échantillons subissent chaque fois. On rappelle que le procédé « in vitro » est ainsi composé de cinq étapes qui reproduisent de manière la plus fidèle possible celles du nettoyage industriel:

1. bain 1 : Surtec 600 @ 0,3%, $t = 100$ s, $T \approx 60$ °C ;
2. bain 2 : rinçage à l'eau DI, $t = 30$ s, $T \approx 60$ °C ;
3. bain 3 : Surtec 101 @ 2%, $t = 100$ secondes, $T \approx 60$ °C ;
4. bain 4 : rinçage à l'eau DI, $t = 120$ s, $T \approx 60$ °C ;
5. séchage à l'air chaud (avec pistolet), $t = 160$ s, $T \approx 220$ °C.

Pour une description plus détaillée du procédé « in vitro », voir le paragraphe 2.5.1 « Nettoyage « in vitro » », dans le chapitre 2.

Nous avons utilisé ce procédé de nettoyage « in vitro » comme représentatif du procédé industriel. Nous avons d'abord comparé les deux procédés de nettoyage par spectrométrie de masse et, ensuite, nous avons étudié le procédé « in vitro » du point de vue de la contamination résiduelle (RGA et TD-GCMS) et en termes des propriétés des surfaces traitées (XPS). Le but est de caractériser le procédé de nettoyage « in vitro » pour ensuite pouvoir appliquer les résultats et les conclusions ainsi obtenus au procédé industriel.

3.2.3.1 Validation du procédé de nettoyage « in vitro » (comparaison du nettoyage industriel et nettoyage « in vitro »)

La première étape a été la comparaison du nettoyage industriel avec celui « in vitro » afin de le valider. Nous avons comparé les résultats de la mesure RGA du stator traité avec procédé de nettoyage industriel, déjà utilisé pour la caractérisation préliminaire du spectre de masse (voir le paragraphe 3.2.1), avec ceux de la mesure d'un stator nettoyé en laboratoire avec le procédé « in vitro ».

Cette analyse préliminaire a mis en évidence les mêmes masses pour les deux échantillons, en validant ainsi le procédé « in vitro ». De plus, elle a révélé entre les deux échantillons une différence remarquable dans le dégazage des deux groupes d'ions. Notamment, les pics du premier groupe montrent des pressions partielles qui varient en termes de valeur absolue aussi bien que de tendance pour les deux échantillons mesurés. Au contraire, pour les pics du deuxième groupe, les différences entre les deux échantillons peuvent être considérées négligeables.

Les figures 3.27 et 3.28 ci-dessous présentent les graphiques du suivi de la pression partielle pour deux ions représentatifs de chacun des deux groupes (l'ion 55 pour le 1^{er} groupe et le 88 pour le 2^{ème}) :

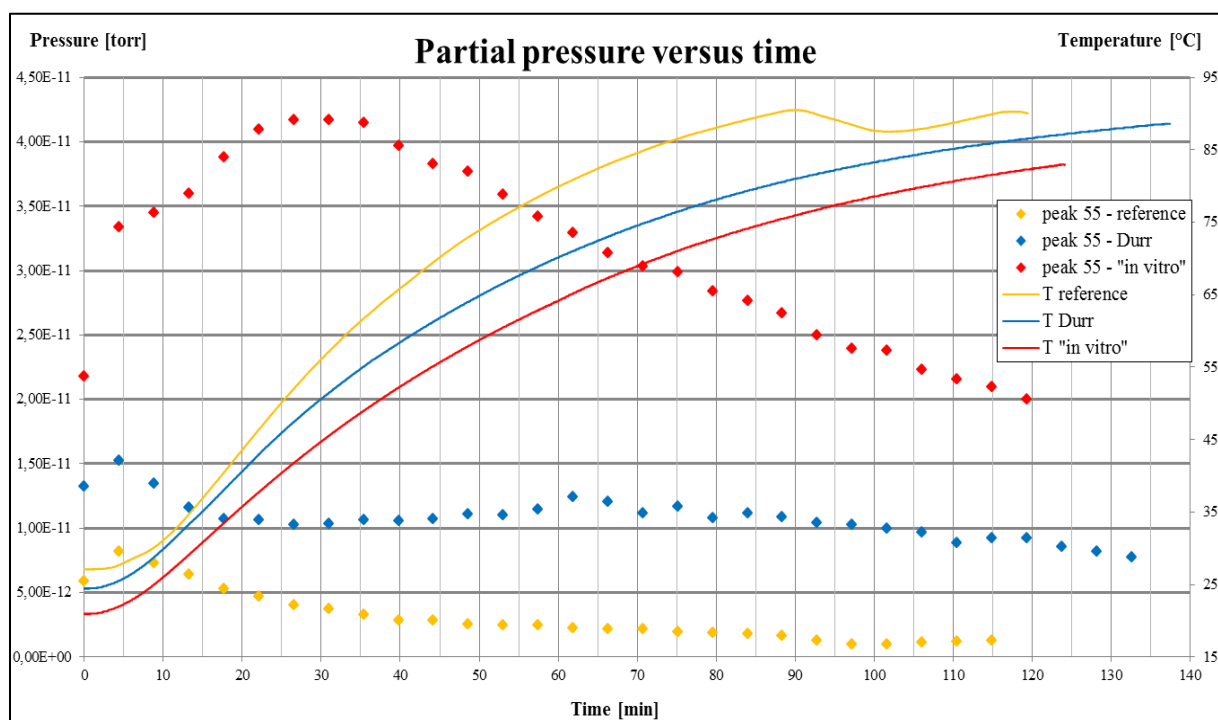


Figure 3.27 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 55 (1^{er} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues et rouges se réfèrent à l'échantillon nettoyé avec procédé industriel et « in vitro », respectivement. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

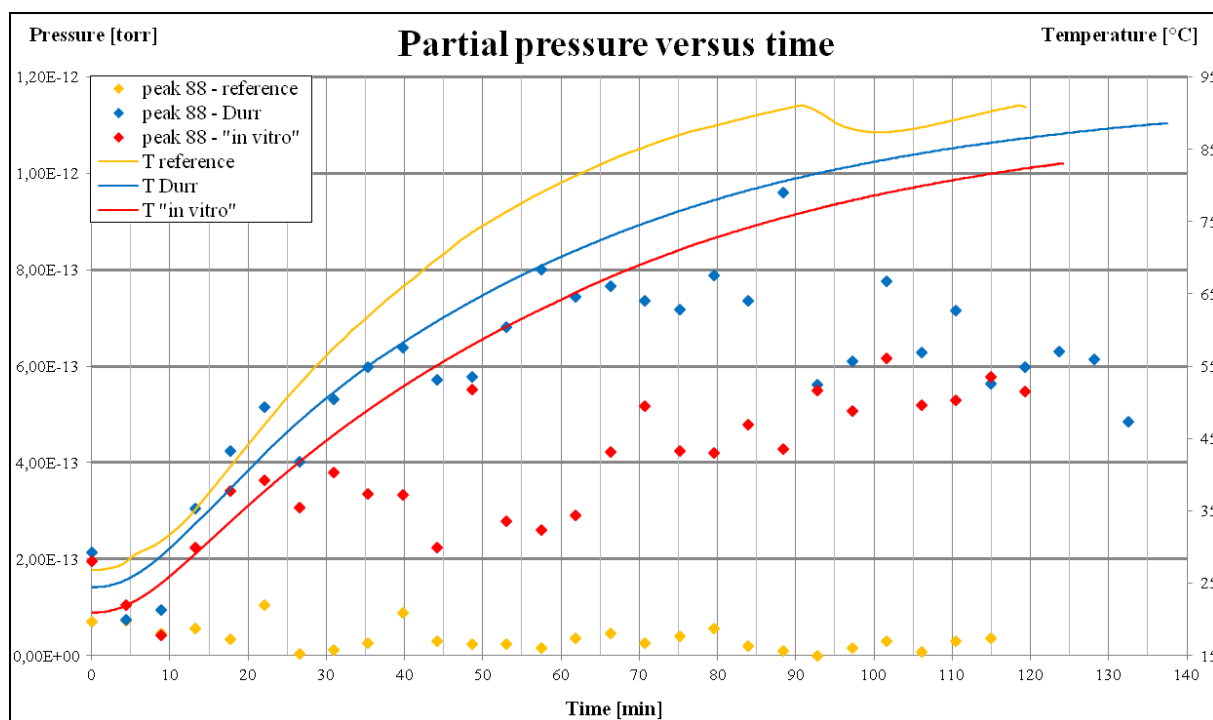


Figure 3.28 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 88 (2^{ème} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues et rouges se réfèrent à l'échantillon nettoyé avec procédé industriel et « in vitro », respectivement. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

Pour le pic 88 et tous les pics du deuxième groupe, on observe que les deux échantillons montrent des évolutions de la pression partielle comparables, aussi bien en termes de valeurs absolue que de tendance.

Au contraire, pour la masse 55, ainsi que pour toutes les autres masses du premier groupe, la courbe de la pression partielle pour l'échantillon nettoyé « in vitro » diffère de celle de l'échantillon qui a subi le procédé industriel en termes de valeurs absolue, significativement plus grandes, mais aussi d'évolution.

Il faut noter que le procédé « in vitro » et celui industriel sont égaux du point de vue chimique, notamment les produits et les concentrations utilisées sont les mêmes, mais ils diffèrent au niveau de la procédure. En particulier, il est raisonnable de penser que le procédé industriel est plus efficace, notamment dans les étapes de rinçage et de séchage des pièces (voir le paragraphe 2.5.1 « Nettoyage « in vitro » » pour tous les détails).

Suite aux hypothèses faites dans le paragraphe 3.2.2, nous pouvons supposer que les pics du premier groupe, qui montrent une différence significative en termes de valeurs entre les deux nettoyages, sont plus sensibles aux caractéristiques des étapes de rinçage et/ou séchage.

Au contraire, les pics du deuxième groupe paraissent être affectés principalement par les caractéristiques chimiques du nettoyage : les échantillons ne montrent pas, en effet, de différences significatives en termes de pression partielle pour ces pics.

Pour un échantillon nettoyé « in vitro », il est raisonnable de supposer que le dégazage des molécules du premier groupe, qui a lieu à températures plus basses, est plus sensible aux étapes de rinçage et de séchage.

Au contraire, pour les ions du deuxième groupe, qui nécessitent d'une énergie plus importante pour dégazer, les seules étapes de rinçage et séchage ont un effet secondaire.

La figure 3.29 ci-dessous présente en détails l'évolution de la pression partielle de l'ion 55 en fonction du temps de pompage pour un échantillon suite au nettoyage industriel.

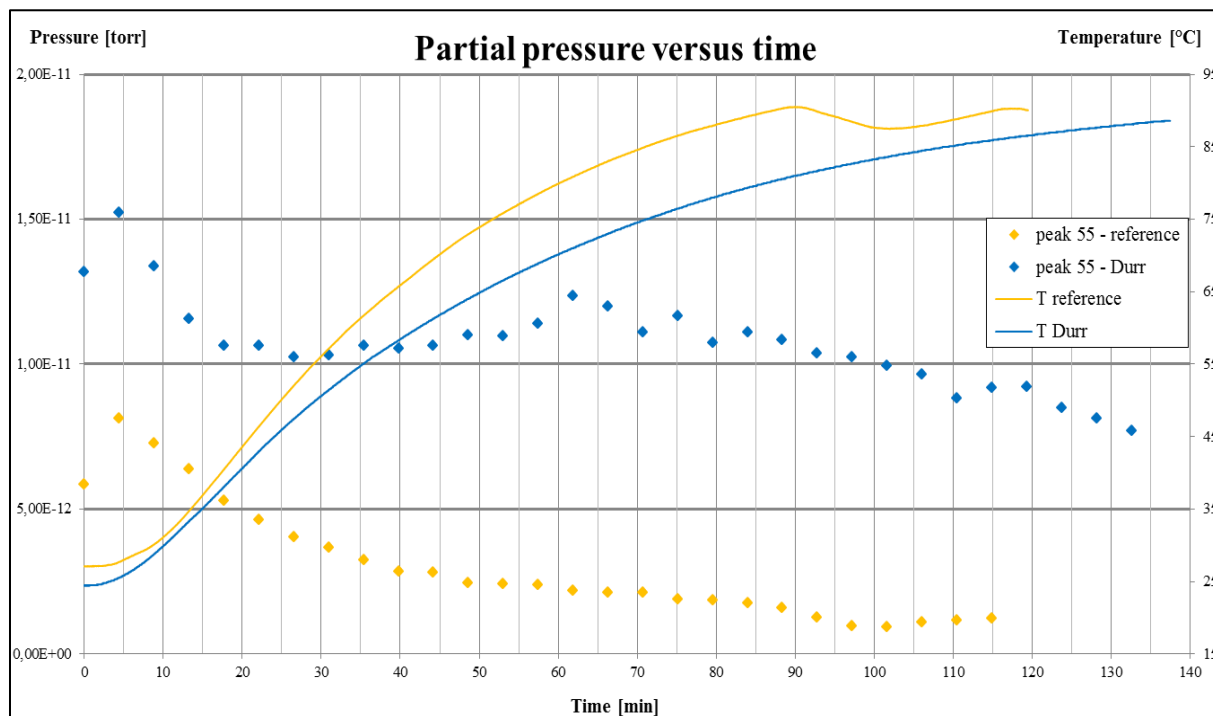


Figure 3.29 : graphique en détail de la variation de la pression partielle de la masse 55 (1^{er} groupe) en fonction du temps de pompage pour le nettoyage industriel. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

En analysant en détail la courbe du pic 55 pour le procédé industriel, on peut voir comme elle présente deux régions différentes. Dans les premiers 20 minutes, le dégazage rassemble à la référence, bien que à un niveau plus haut, avec un maximum après environ 5 minutes. Ensuite, au lieu de descendre comme la référence, la pression partielle commence à monter, jusqu'à atteindre un deuxième maximum à haute température, après environ 60 minutes du début de la mesure.

Pour mieux caractériser les pics du premier groupe issus du nettoyage industriel, nous nous référons à la variation de la pression partielle de la masse 55 en fonction de la température de l'échantillon (figure 3.30 ci-dessous). Dans ce graphique, on peut noter les deux contributions au dégazage autour de 25 °C et de 70 °C, respectivement. Si la première contribution rassemble à celle normalement vue pour les éléments communs dans le dégazage d'une surface métallique, le deuxième maximum paraît être plutôt analogue à celui qui caractérise les pics du deuxième groupe. Nous pouvons donc supposer que ce deuxième maximum soit dû aux composés les plus liés à la surface.

Au contraire, le premier maximum à température plus basse pourrait être associé à une contamination toujours due au nettoyage, mais moins liée à la surface métallique, comme, par exemple, une couche de contaminants déposée sur la couche organique liée directement à la surface métallique. Un rinçage et un séchage efficaces seraient suffisants pour réduire cette contribution.

Dans les procédé « in vitro », pour lesquels les étapes de rinçage et séchage sont moins efficaces, la contribution donnée par le premier maximum à basse température serait beaucoup plus intense que dans le nettoyage industriel, au point de cacher la contribution représentative de la chimie du nettoyage, donnée par les composés les plus liés à la surface métallique.

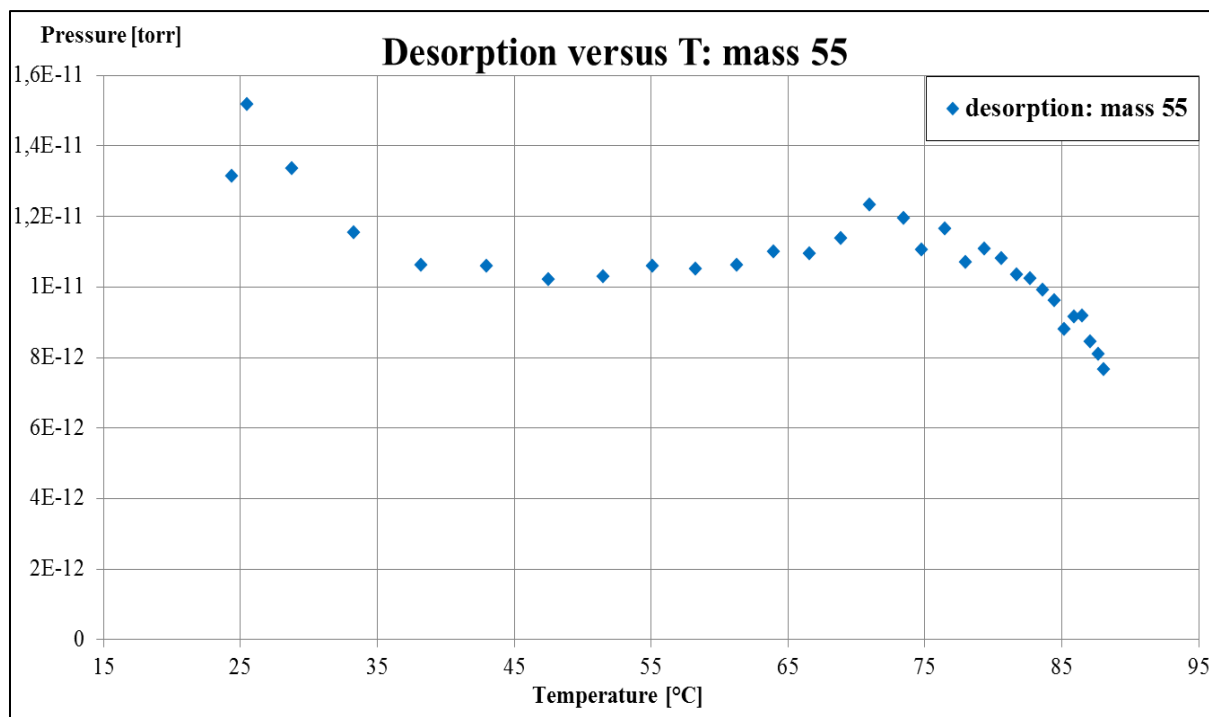


Figure 3.30 : graphique de la variation de la pression partielle de la masse 55 (1^{er} groupe) en fonction de la température pour le nettoyage industriel.

Conclusions.

La comparaison entre les spectres a mis en évidence les mêmes masses pour les deux échantillons, en confirmant la fidélité du procédé de nettoyage « in vitro » à celui industriel. Cela nous a donc permis de focaliser la suite de cette étude sur le nettoyage « in vitro ».

De plus, l'analyse des pics de deux groupes nous a permis de faire une première association avec les caractéristiques du nettoyage.

Les ions du deuxième groupe (c'est-à-dire les masses 59, 60, 73, 88 et 101) ne montrent pas de différences notables entre les deux échantillons. Cela nous permet de supposer que ces pics sont représentatifs des propriétés chimiques du procédé, compte-tenu du fait que les deux nettoyages sont identiques du point de vue chimique (mêmes produits et mêmes concentrations utilisées).

Au contraire, les ions du premier groupe (soit les couples d'ions 41-43, 55-57, etc.) présentent des différences significatives en termes de valeurs absolues aussi bien que d'évolution de la pression partielle entre les deux échantillons. Ces différences pourraient être expliquées par la plus faible efficacité des étapes de rinçage et séchage du nettoyage « in vitro » par rapport au procédé industriel. Le nettoyage « in vitro » paraît laisser une contribution supplémentaire à la contamination qui affecte seulement les ions du premier groupe, représentatifs d'une contamination organique générique. Les masses du premier groupe paraissent donc être utiles pour caractériser les étapes de rinçage et séchage plutôt que la chimie du nettoyage.

L'analyse de la pression partielle des ions du premier groupe en fonction de la température pour l'échantillon traité avec nettoyage industriel a mis en évidence des similitudes avec les courbes de pression partielle des ions du deuxième groupe. En particulier, pour ces ions on observe aussi un maximum de la pression à environ 70 °C. Ce maximum pourrait être représentatif de la couche de contamination organique directement liée à la surface métallique de l'échantillon.

3.2.3.2 Étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage

Pour cette phase de la caractérisation du procédé de nettoyage « in vitro », nous nous sommes focalisé sur l'impact de la concentration de la lessive Surtec 600 (bain 1) sur la contamination carbonée résiduelle. En particulier, nous avons comparé deux échantillons traité avec une solution de la lessive Surtec 600 à 0,3% et une à 5%, respectivement.

Nous avons étudié l'impact de la concentration de la lessive Surtec 600 du point de vue de la contamination résiduelle par RGA et TD-GCMS aussi bien que de l'état de la surface des échantillons (XPS).

Analyse RGA.

Les figures 3.31, 3.32, 3.33 et 3.34 ci-dessous présentent les graphiques des pressions partielles pour deux masses du premier groupe (57 et 97) et deux du deuxième groupe (60 et 101) pour deux échantillons de stator après un nettoyage « in vitro » avec une concentration de la lessive Surtec 600 de 0.3% (courbe rouge) et 5% (courbe bleue).

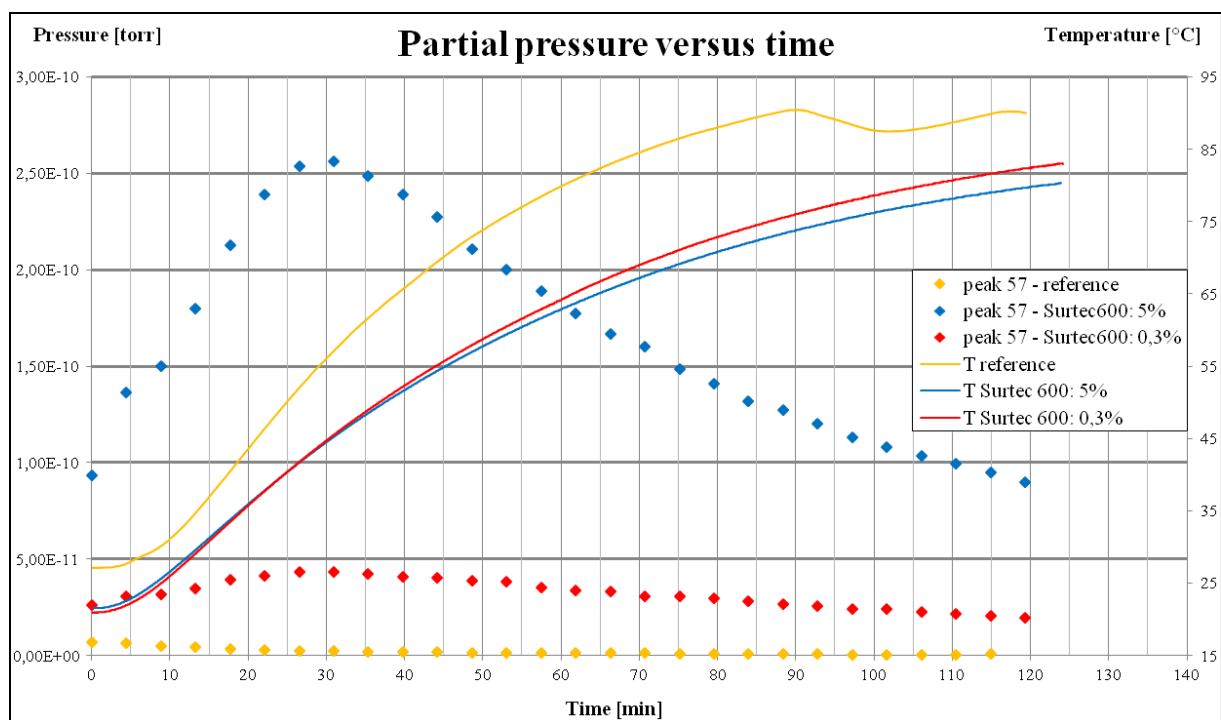


Figure 3.31 : graphique de la variation de pression partielle de l'ion 57 (1^{er} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues et rouges se réfèrent aux échantillons nettoyés avec procédé «in vitro », respectivement avec une concentration de Surtec 600 de 5% et 0.3%. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

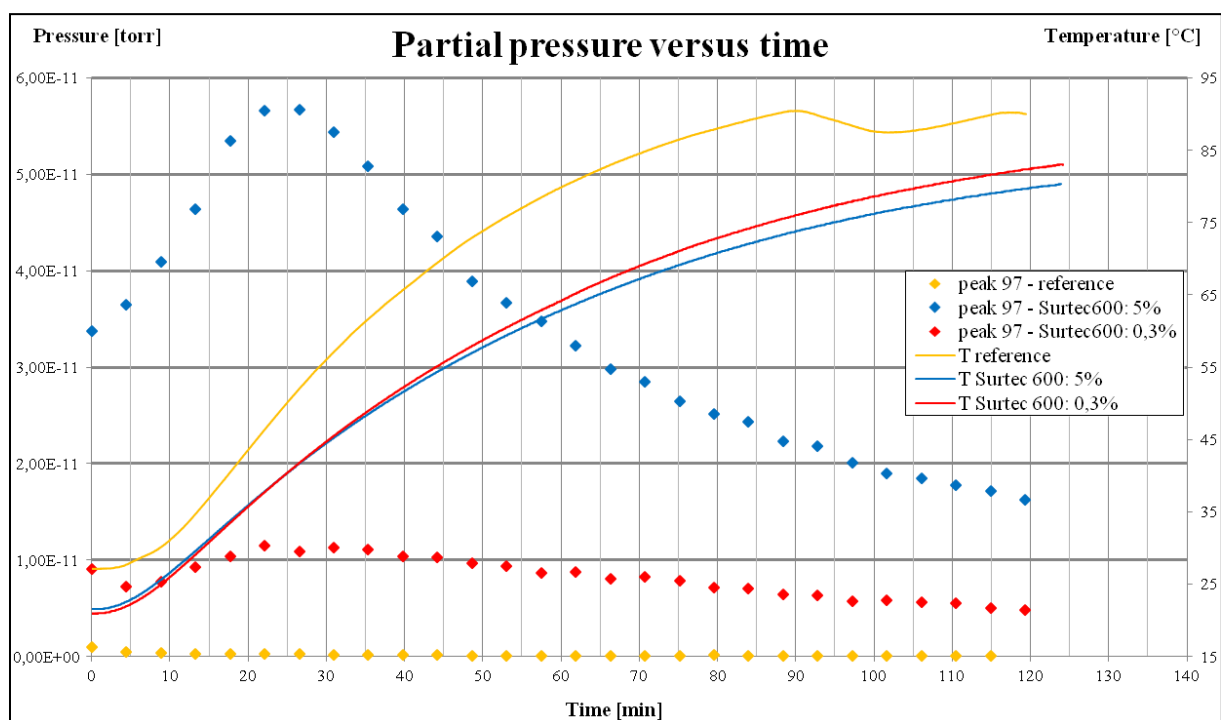


Figure 3.32 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 97 (1^{er} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues et rouges se réfèrent aux échantillons nettoyés avec procédé «in vitro », respectivement avec une concentration de Surtec 600 de 5% et 0.3%. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

Pour les ions représentatifs du premier groupe, c'est-à-dire ceux associés à une contamination organique générique, on observe que l'augmentation de la concentration de Surtec 600 correspond à un incrément significatif de la valeur de la pression partielle. Néanmoins, il faut noter que les évolutions de la pression partielle gardent la même tendance par rapport à la variation de la température. Pour les deux échantillons, en fait, la pression partielle atteint un maximum après environ 30 minutes du début de la mesure pour ensuite baisser.

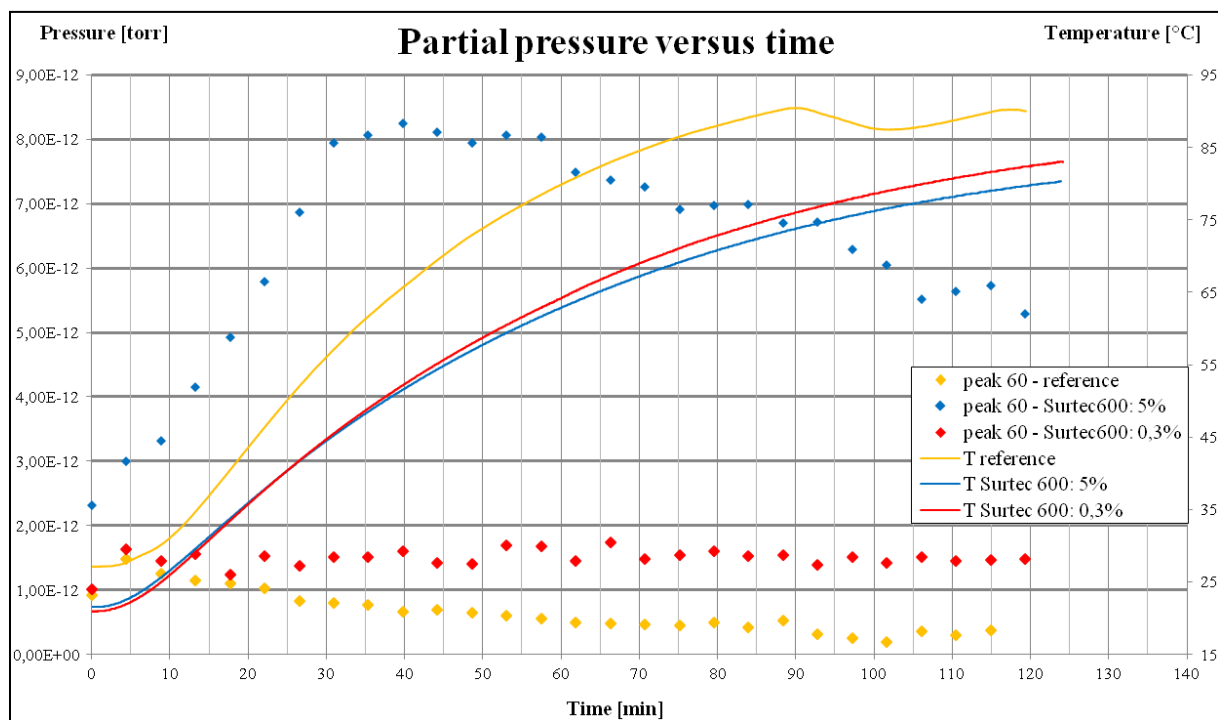


Figure 3.33 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 60 (2^{ème} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues et rouges se réfèrent aux échantillons nettoyés avec procédé « in vitro », respectivement avec une concentration de Surtec 600 de 5% et 0.3%. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

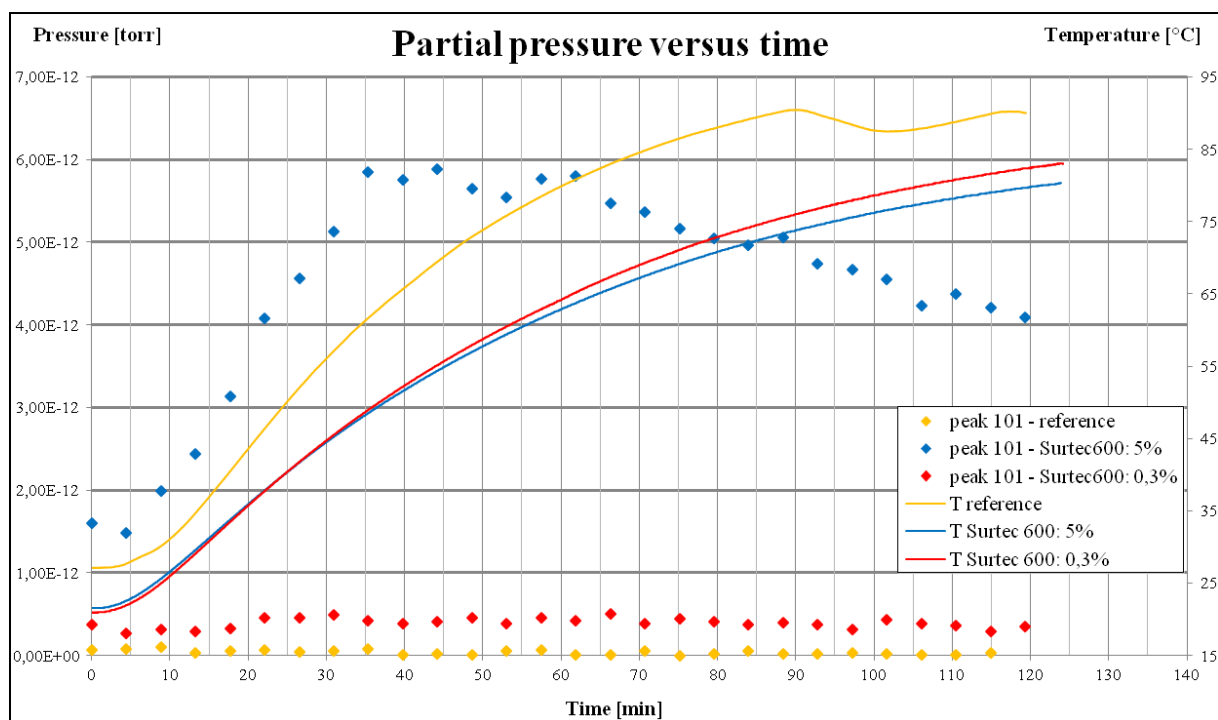


Figure 3.34 : graphique de la variation de la pression partielle de l'ion 101 (2^{ème} groupe) en fonction du temps de pompage. Les courbes bleues et rouges se réfèrent aux échantillons nettoyés avec procédé « in vitro », respectivement avec une concentration de Surtec 600 de 5% et 0.3%. Les courbes jaunes se réfèrent à la référence.

Pour les ions 60 et 101 associés directement aux molécules des lessives (de même pour les autres masses du deuxième groupe : 59, 73 et 88), on observe, pour les deux échantillons, l'évolution de la pression partielle typique des ions du deuxième groupe, caractérisée par un maximum très large après environ 50 minutes du début de la mesure. Néanmoins, les graphiques paraissent confirmer l'existence du lien entre la concentration de Surtec 600 utilisée et la valeur de la pression partielle déjà mis en évidence pour les ions du premier groupe.

On peut conclure que l'augmentation de la valeur de la pression partielle, mesurée pour tous les ions caractéristiques du nettoyage (du premier mais également du deuxième groupe) de l'échantillon nettoyé à 5% de Surtec 600, suggère une corrélation entre la concentration de lessive utilisée et la contamination carbonée résiduelle. Cette correspondance entre les caractéristiques chimiques du nettoyage « in vitro » et la valeur de la pression partielle des ions liés à la contamination résiduelle est confirmée par les résultats de l'analyse chromatographique sur des échantillons analogues (voir paragraphe suivant).

Analyse TD-GCMS.

On a analysé par TD-GCMS deux échantillons analogues à ceux mesurés par RGA. Ci-dessous, les tableaux récapitulatifs (tableaux 3.6 et 3.7) de l'analyse TD-GCMS des deux échantillons de stator, après le procédé de nettoyage « in vitro » avec une concentration de Surtec 600 à 0,3% et 5%, respectivement (pour les chromatogrammes on renvoie à l'annexe 4) :

	Surtec 600 : 0,3%	Surtec 600 : 5%
Masse désorbée (volatile / non volatile) (µg eq n-C ₁₆)	1,883 (0.405 / 1.478)	4,257 (1.146 / 3.111)
Concentration surfacique (at. C eq n-C ₁₆ /cm ²)	2,74E+15	6,19E+15

Tableau 3.6 : tableau récapitulatif de la contamination globale, corrigée du blanc, des deux échantillons de stator, nettoyés « in vitro » avec une concentration de Surtec 600 à 0,3% et 5%, mesurée par TD-GCMS.

Composés	Surtec 600 : 0.3%		Surtec 600 : 5%	
	Masse désorbée (ng eq n-C ₁₆)	Concentration surfactive (at. C eq n-C ₁₆ /cm ²)	Masse désorbée (ng eq n-C ₁₆)	Concentration surfactive (at. C eq n-C ₁₆ /cm ²)
1,4-dioxane	30	4,34E+13	97	1,40E+014
1,3-dioxolane, 2-ethyl-4-methyl			52	7,61E+013
Hexanal	12	1,71E+13		
1,4-dioxane, 2,6-dimethyl-			52	7,53E+013
1,4-dioxane, 2,5-dimethyl-			63	9,20E+013
Heptanal	26	3,75E+13		
benzaldehyde			55	8,01E+013
1-propanol, 3,3'-oxybis			45	6,54E+013
acetophenone			19	2,70E+013
benzoic acid	24	3,43E+13	48	6,98E+013
octanoic acid	32	4,59E+13	61	8,89E+013
1-dodecene	48	6,91E+13	127	1,85E+014
anhydride phtalique	72	1,04E+14	41	5,91E+013
1-tetradecene	42	6,11E+13	88	1,28E+014
Dodecanal	41	6,04E+13	117	1,71E+014
1-dodecanol	118	1,72E+14	159	2,31E+014
dodecane, 1-ethenyloxy	30	4,36E+13	64	9,31E+013
1-hexadecene	34	4,88E+13		
Tetradecanal	27	3,91E+13	75	1,09E+014
1-tetradecanol	44	6,46E+13	97	1,41E+014
ethanol,2-(dodecyloxy)=ethylene glycol monododecyl ether			155	2,26E+014
hexadecen-1-ol,trans 9-			42	6,14E+013
tetradecanoic acid			43	6,23E+013
oxirane, (dodecyloxy) methyl			27	3,91E+013
9-octadecene	23	3,28E+13		
octadecane, 1-(ethenyloxy)			35	5,04E+013
ethanol, 2-(hexadecyloxy)-			83	1,21E+014
n-hexadecanoic acid	20	2,95E+13	107	1,55E+014
Ethanol,2-(2-(dodecyloxy)ethoxy)- = diethylene glycol monododecyl ether			123	1,79E+014
ethanol,2-(2-(2dodecyloxy)ethoxy)ethoxy) -= triethylene glycol monododecyl ether	5	6,70E+12	38	5,55E+013
Decanedioic acid,dibutylester	33	4,81E+13		

Tableau 3.7 : tableau récapitulatif des principaux composés dégazés de l'échantillon de stator après nettoyage « in vitro » avec Surtec 600 à 0,3%, mesurés par TD-GCMS.

D'abord, on observe que la nature de la contamination résiduelle identifiée sur ces échantillons est caractéristique des résidus de tensioactifs non ioniques, de la famille des polyéthylènes glycols. Ces composés sont les mêmes que ceux déjà identifiés sur l'échantillon de turbine après nettoyage industriel, lors de l'analyse préliminaire de la chaîne de production (voir paragraphe 3.1.3.1 « Résultats TD-GCMS »). De plus, les niveaux de contamination organique sont aussi à peu près similaires à ceux mesurés pour le processus industriel, c'est-à-dire l'équivalent de quelques monocouches sur une surface polie, pour chaque échantillon. Néanmoins, pour l'échantillon nettoyés avec une concentration de Surtec 600 à 5%, le niveau global de contamination organique ($6,19\text{E}+15$ at. C/cm²) est environ 2,5 fois plus important que pour le processus à 0,3% ($2,7\text{E}+15$ at. C/cm²). Cela confirme donc l'existence d'une corrélation entre la concentration de lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage et le niveau des composés carbonés résiduels, déjà observé dans l'analyse en spectrométrie de masse.

L'analyse sur ces échantillons nettoyés « in vitro » a, d'une part, validé une fois de plus le processus « in vitro » comme représentatif de celui industriel, en considérant que la nature de la contamination résiduelle détectée est analogue à celle obtenue pour le nettoyage industriel. D'autre part, cette analyse aussi a mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage et le niveau des composés carbonés résiduels, confirmant ainsi le résultat de l'étude RGA.

Analyse XPS.

Avec les analyses en spectrométrie de masse et en chromatographie, nous avons caractérisé l'impact de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage en termes de contamination organique résiduelle en phase gazeuse.

Avec l'analyse XPS, nous voulons étudier plus précisément l'impact de la concentration de la lessive Surtec 600 aussi en termes de contamination résiduelle en surface. Nous avons donc analysé les surfaces de deux mêmes échantillons nettoyés avec une concentration de Surtec 600 respectivement de 0.3% et 5%. De plus, grâce à cette analyse résolue en angle nous pouvons accéder à une information chimique résolue en profondeur (profil de concentration et mesure d'épaisseur), comme décrit dans le paragraphe 2.3 « La spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) ». Nous avons pu aussi avancer des premières hypothèses sur l'effet réel de la lessive Surtec 600 sur la surface métallique lors du nettoyage.

Aluminium. Ci-dessous, les spectres XPS de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium (figures 3.35) pour les deux échantillons mesurés, ainsi que le tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments (tableau 3.8).

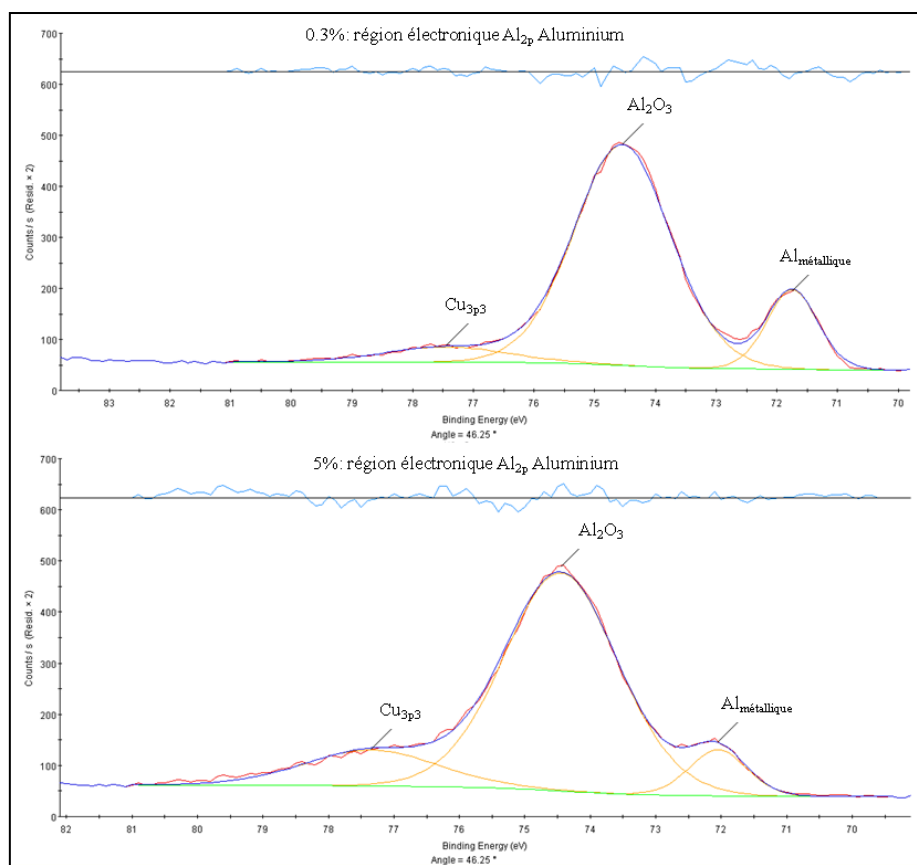


Figure 3.35 : spectres de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium, mesurés à un angle de $46,25^\circ$ de la normale à la surface, obtenus pour les échantillons nettoyés avec une concentration de Surtec 600 égale à 0,3% et 5%.

Échantillon	Pic Al_2O_3 [eV]	Pic $Al_{m\acute{e}tallique}$ [eV]	Al_2O_3 [%at.]	$Al_{m\acute{e}tallique}$ [%at.]	Épaisseur couche oxyde [Å]	P [%at.]
Surtec 600 : 0,3%	74,54	71,74	25,65	4.84	29	2.87
Surtec 600 : 5%	74,45	72,05	25.97	2.74	36	3.7

Tableau 3.8 : tableau de synthèse des résultats XPS au sujet de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium pour les deux échantillons analysés.

Chaque spectre de l'aluminium présente trois contributions : le pic principal dû à l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), le pic associé à l'aluminium métallique ($Al_{m\acute{e}tallique}$), à énergie plus basse, et une troisième contribution à énergie plus élevée que l'on peut associer au cuivre (Cu_{3p3}).

Néanmoins, on peut noter que le delta en énergie entre l'aluminium oxydé et l'aluminium métallique est plus important pour le nettoyage à 0,3% ($\Delta E = 2,8$ eV) que pour le processus à 5% ($\Delta E = 2,4$ eV). On voit aussi que, pour le nettoyage à 5%, le pic de l'aluminium métallique est en partie caché par le pic de l'oxyde, contrairement à le nettoyage à 0,3%, pour lequel ces deux pics sont bien séparés.

De plus, on observe que l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde mesurée sur la surface d'aluminium métallique est significativement plus importante pour l'échantillon traité à 5% (36 Å) par rapport à celui après le nettoyage à 0,3% (29 Å).

Cela indique clairement que la couche d'oxyde est fortement subordonnée au traitement de nettoyage et, notamment, à la concentration de lessive Surtec 600. Cela est visible aussi bien en termes d'épaisseur, comme indiquent les valeurs de la couche équivalente, plus épais pour l'échantillon nettoyé à 5%, que d'environnement de liaison chimique, comme l'on voit par la variation du delta en énergie.

On peut noter aussi que les propriétés des pics de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium sont corrélées avec la quantité de phosphore mesurée. La Surtec 600 contient, en effet, de l'acide phosphorique que l'on suppose être le principal responsable de l'oxydation de la surface, ce qui influe directement les propriétés de la couche d'oxyde finale. Ainsi, on observe une quantité de phosphore sur l'échantillon à 5% (3,7%) plus élevée par rapport à l'échantillon nettoyé à 0,3% (2,87%).

Carbone. Ci-dessous, les spectres XPS de la région électronique C_{1s} du carbone (figures 3.36) pour les deux échantillons mesurés, ainsi que le tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments (tableau 3.9).

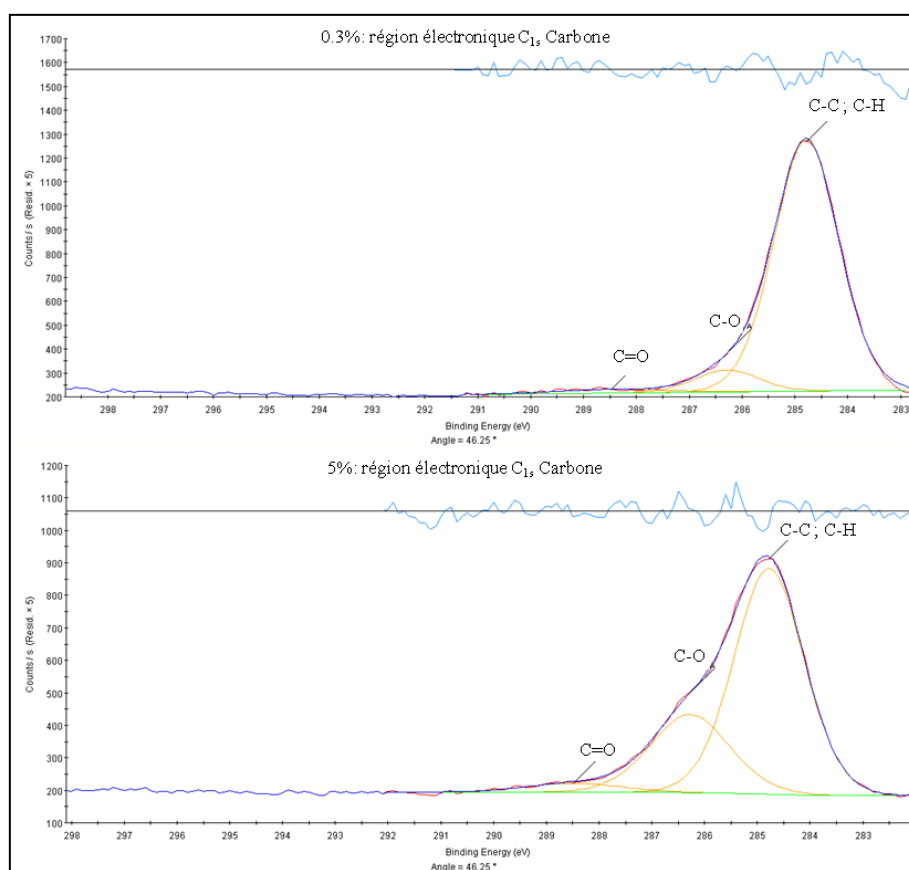


Figure 3.36 : spectres de la région électronique C_{1s} du carbone, mesurés à un angle de 46,25 °, obtenus pour les échantillons nettoyés avec une concentration de Surtec 600 égale à 0,3% et 5%.

Échantillon	C-C ; C-H [%at.]	C-O [%at.]	C=O [%at.]	Épaisseur couche C-C ; C-H [Å]	Épaisseur couche C-O [Å]	Épaisseur couche C=O [Å]
Surtec 600 : 0,3%	27.08	2.68	0.54	4.8	0.5	0.1
Surtec 600 : 5%	18.22	7.17	0.94	3.4	1.4	0.2

Tableau 3.9 : tableau de synthèse des résultats XPS au sujet de la région électronique C_{1s} du carbone pour les deux échantillons analysés. Les épaisseurs équivalentes sont calculées par rapport à l'oxyde d'Aluminium (Al_2O_3).

Les deux spectres présentent les trois contributions dans la région C_{1s} du carbone déjà mis en évidence dans l'analyse préliminaire du nettoyage industriel (voir le paragraphe 3.1.4.1 « Résultats de l'analyse XPS préliminaire »).

Pour le pic principal, on observe une quantité significativement plus grande (27.08%) pour l'échantillon nettoyé avec une concentration de Surtec 600 à 0.3% par rapport à celui traité à 5% (18.22%). Comme déjà remarqué (voir le paragraphe 3.1.4.2 « Conclusion de l'analyse XPS préliminaire »), on peut en fait associer cette contribution à un environnement de liaison C-C et C-H que l'on retrouve aussi dans le cas typique d'une contamination atmosphérique. Il est donc difficile de lier cette contribution directement aux propriétés du nettoyage.

Au contraire, la deuxième contribution (pic C-O), qui forme un épaulement à énergie plus haute ($\Delta E = +1,5$ eV), peut être attribuée à un environnement de liaison avec l'oxygène, caractéristique de plusieurs composés des lessives utilisées dans le nettoyage. Dans ce cas, on peut noter que l'intensité de la contribution paraît être directement liée à la concentration de lessive Surtec 600 utilisée. La même considération peut être faite pour la troisième contribution, associée aux liaisons doubles carbone-oxygène.

Concernant les épaisseurs des couches équivalentes carbonées, il faut d'abord souligner qu'il s'agit d'un calcul avec des approximations et que l'analyse est donc essentiellement qualitative. En effet, on ne connaît pas précisément les caractéristiques physico-chimiques de la couche carbonée superficielle qui sont nécessaires pour un calcul rigoureux. Pour pouvoir réaliser le calcul, on a donc considéré la couche carbonée comme une couche de carbone. Tout particulièrement les valeurs d'épaisseurs équivalentes correspondant aux environnements C-O et C=O n'ont qu'une valeur purement indicative qui correspond à une quantification de ces liaisons par rapport au substrat de référence (Al_2O_3 ici).

On peut observer la correspondance entre les épaisseurs des couches équivalentes des deux échantillons et les intensités des pics respectifs. Concernant la contribution principale (pic C-C ; C-H), on peut voir que l'échantillon nettoyé avec une concentration de 0.3% de Surtec 600 présente une couche carbonée plus importante, en accord avec le rapport des pics attribués aux liaisons C-C et C-H des deux échantillons. Au contraire, les épaisseurs des couches carbonées liées aux deux autres contributions (pics C-O et C=O) sont significativement plus grandes pour l'échantillon traité avec une concentration de Surtec 600 de 5%, ce qui est cohérent avec l'hypothèse faite sur la nature de ces contributions. On observe que l'échantillon nettoyé à 5% de Surtec 600 présente des épaisseurs pour les couches C-O et C=O respectivement trois fois et deux fois plus grandes que l'échantillon traité à 0.3%.

Les résultats obtenus pour l'environnement carboné et, notamment, pour les deux contributions à plus haute énergie (les pics C-O et C=O) confirment la tendance observée sur la région Al_{2p} de l'aluminium au sujet de la couche d'oxyde. On peut supposer que ces deux contributions carbonées aussi sont significativement corrélées à l'interaction avec l'environnement chimique, carboné et/ou phosphoré, des lessives et notamment de la Surtec 600. Cette hypothèse est cohérente avec la nature même des pics.

Oxygène. Ci-dessous, les spectres XPS de la région électronique O_{1s} de l'oxygène (figures 3.37) pour les deux échantillons mesurés et le tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments (tableau 3.10).

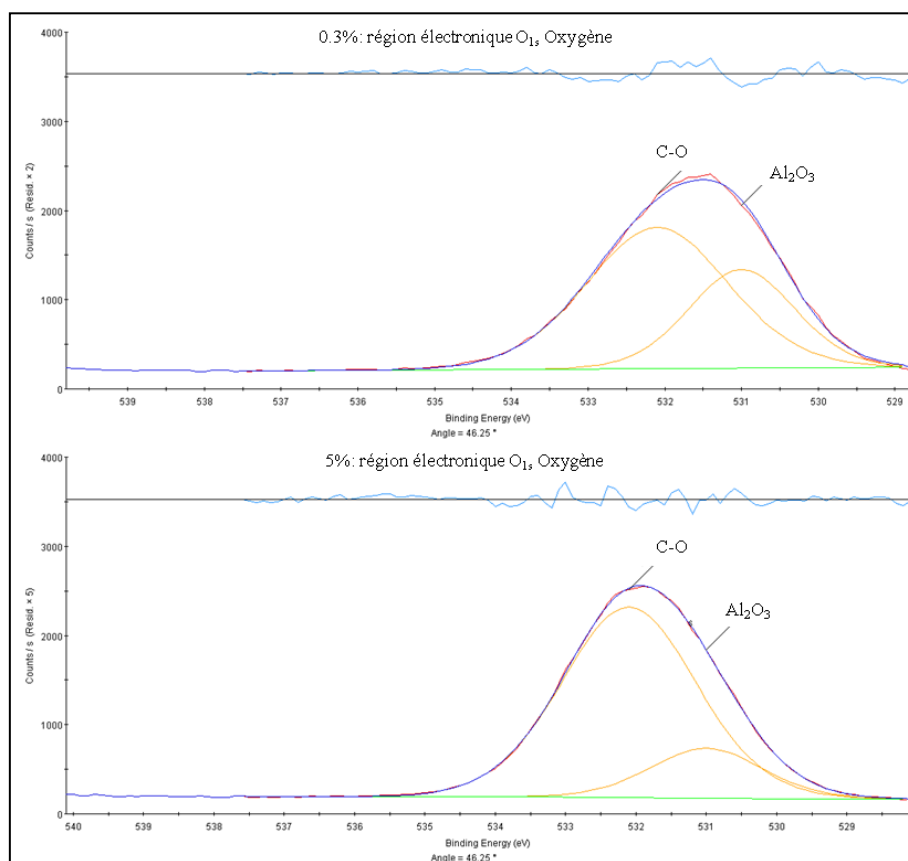


Figure 3.37 : spectres de la région électronique O_{1s} de l'oxygène, mesurés à un angle de $46,25^\circ$, obtenus pour les échantillons nettoyés avec une concentration de Surtec 600 égale à 0,3% et 5%.

Échantillon	C-O [%at.]	Al_2O_3 [%at.]
Surtec 600 : 0,3%	23,10	12,03
Surtec 600 : 5%	30,11	6,57

Tableau 3.10 : tableau de synthèse des résultats XPS au sujet de la région électronique O_{1s} de l'oxygène pour les deux échantillons analysés.

Dans les graphiques ci-dessus, on observe, pour chaque échantillon, la présence de deux contributions dans les environnements de l'oxygène.

Il faut noter que la contribution à plus haute énergie, associée à des liaisons C-O et donc aux substances utilisées dans le processus de nettoyage, augmente avec la concentration de Surtec 600 utilisée. Ce résultat est cohérent avec la tendance que l'on a trouvé pour le pic lié à l'oxyde dans le spectre de l'aluminium et les pics secondaires (C-O et C=O) du carbone.

Au contraire, on voit que la contribution associée à l'oxyde d'aluminium montre une tendance opposée. Cela peut être expliqué par la plus grande quantité de contamination sur l'échantillon traité avec la concentration de Surtec 600 plus haute qui cache la contribution associée à l'oxyde. Les spectres de l'oxygène confirment donc l'interprétation que nous avons donnée des différents pics ainsi que les hypothèses sur l'effet du nettoyage et du Surtec 600 sur l'oxydation de la surface d'aluminium.

Profondeur relative des éléments chimiques. La figure 3.38 ci-dessous présente les graphiques des profondeurs relatives des différents éléments que l'on retrouve sur la surface des échantillons suite au procédé de nettoyage. Ces graphiques sont directement issus des données de l'analyse angulaire (voir le paragraphe 2.3)

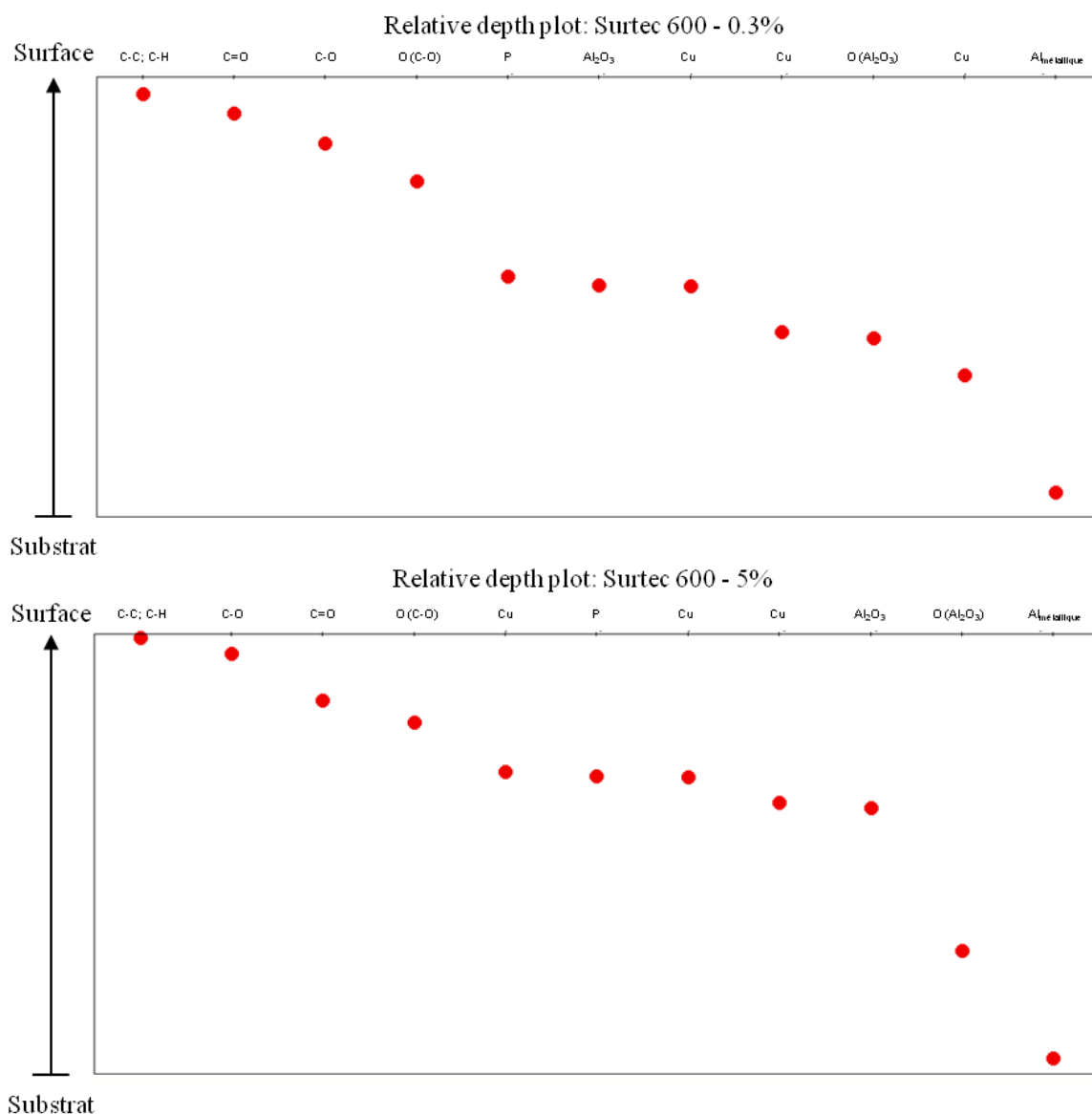


Figure 3.38 : graphiques de la profondeur relative des différents éléments sur la surface de l'échantillon nettoyé avec procédé standard (concentration de Surtec 600 égale à 0,3% et 5%).

On observe que l'empilement des éléments chimiques est analogue pour les deux échantillons et, surtout, elle est cohérente avec ce que l'on connaît des différents composés. Notamment, on retrouve trois régions : le substrat (Al_{métallique}), la couche d'oxyde et les éléments impliqués dans le processus d'oxydation de la surface (O (Al₂O₃), Al₂O₃, Cu et P) et la couche de contamination organique en surface (O (C-O), C-O et C=O) avec la contamination carbonée due à l'exposition à l'atmosphère (C-C ; C-H) plus en surface.

Ces résultats valident les hypothèses faites suite à l'analyse préliminaire, au sujet de la nature des différents environnements chimiques analysés. De plus, ils paraissent confirmer les hypothèses sur les phénomènes qui interviennent entre lessives et surface métallique lors du nettoyage, notamment les procédés de gravure / oxydation (voir le paragraphe 3.1.4.2 « Conclusions de l'analyse XPS préliminaire »).

Conclusions. Dans l'étude de l'impact de la concentration de la lessive Surtec 600 dans le procédé de nettoyage, cette caractérisation XPS est donc cohérente avec les analyses de la contamination résiduelle en spectrométrie de masse et en chromatographie. En particulier, l'analyse XPS a mis en évidence un lien entre la contamination carbonée en surface associée aux résidus du nettoyage (liaisons C-O et C=O) et la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée pendant le processus. Cette corrélation est à rapprocher de la relation entre la contamination organique résiduelle et la concentration de Surtec 600 observée dans les mesures RGA et TD-GCMS.

Ensuite, nous avons pu discuter des premières hypothèses au sujet des phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors du nettoyage et nous sommes arrivés à caractériser la structure finale de la surface ainsi obtenue. En particulier, grâce à l'analyse de l'empilement des couches superficielles et de leurs épaisseurs, nous avons pu corrélérer les effets du nettoyage sur la surface avec la concentration de la lessive Surtec 600. Une hypothèse sur le rôle joué par l'acide phosphorique sur les caractéristiques de la couche d'oxyde d'aluminium a aussi pu être avancée.

3.2.3.3 Étude de la contamination résiduelle en fonction de la procédure de séchage (comparaison du séchage à l'air chaud et séchage à l' N_2 à température ambiante)

Avec ce test, nous avons étudié la contamination résiduelle suite à deux variantes différentes du séchage, dernière étape du procédé de nettoyage. Notamment, nous avons évalué l'impact d'un séchage à l'azote (N_2), fait à température ambiante, par rapport au séchage à l'air chaud utilisé dans le nettoyage « in vitro » standard.

Il faut noter que le pistolet à air chaud, utilisé pour le séchage dans le nettoyage « in vitro » standard, ne permet pas de garantir la propreté du flux d'air, utilisant de l'air atmosphérique chauffé. De plus, on n'a qu'un faible contrôle au niveau de la surface de l'échantillon sur la température du flux d'air, qui sort du pistolet à environ 220 °C. Cela pourrait donc apporter une contamination supplémentaire parasite. Ensuite, la température du flux d'air pourrait activer des réactions chimiques sur la surface métallique pas strictement liées au procédé de nettoyage même.

Pour analyser cette éventualité, nous avons donc comparé le séchage à l'air chaud standard avec un séchage censé réduire les sources potentielles de contamination. Le nouveau séchage utilise un flux d'azote propre en bouteille (la même bouteille que celle utilisée pendant la remontée à pression atmosphérique de la chambre de mesure RGA, voir le paragraphe 2.1.3 « Procédure de mesure RGA »). De plus, ce séchage a lieu à température ambiante, de façon à ne pas activer de réactions supplémentaires potentielles en surface de l'échantillon.

Afin de mieux mettre en évidence la contribution des lessives, pour ce test nous avons décidé d'éliminer toutes les étapes de rinçage du procédé de nettoyage « in vitro » standard. Le nettoyage étudié est composé donc d'une première étape de lessivage avec Surtec 600 à 5% suivi par une deuxième avec Surtec 101 à 2%. Nous avons ensuite évalué l'impact des deux différents séchages par spectrométrie de masse et nous avons complété la caractérisation RGA par une analyse XPS des surfaces des échantillons.

Pour ce test, chaque échantillon est constitué par une seule pale de stator de pompe ATH 2303 M. Compte-tenu de l'absence de rinçage dans le procédé de nettoyage, nous avons choisi de réduire la surface des échantillons afin de ne pas contaminer la chambre RGA. Tous les échantillons ont été nettoyés simultanément et séparés seulement lors du séchage. Cela nous permet, d'une part, d'évaluer uniquement l'effet du séchage en termes de dégazage (analyse RGA) ainsi qu'en termes de propriétés de la surface (analyse XPS). D'autre part, nous pouvons considérer que les échantillons sont deux à deux identiques, les deux séchés à l'air chaud ainsi que les deux séchés à l'azote. Cela permet de mieux corréler les résultats des deux techniques de caractérisation, dans la mesure où les deux analyses sont faites sur le « même » échantillon.

Concernant la mesure RGA, nous avons adopté une mesure sur seulement 7 pics de masse (voir le paragraphe 2.1.3 « Procédure de mesure RGA ») :

- Le pic 18, utilisé comme référence par rapport à la pression totale mesurée par la jauge ;
- Les pics du deuxième groupe (59, 60, 73, 88 et 101) ;
- Le pic 99, représentatif du premier groupe (composé par les couples d'ions 41-43, 55-57, etc.).

Analyse RGA.

Les figures ci-dessous (3.39 et 3.40) présentent les graphiques des évolutions de la pression partielle pour les ions 59 (2^{ème} groupe, les graphiques pour les autres ions sont reporté dans l'annexe 6) et 99 (1^{er} groupe) représentatifs de la contamination résiduelle pour l'échantillon séché à l'air chaud (en bleu) et celui séché à l'azote à température ambiante (en rouge).

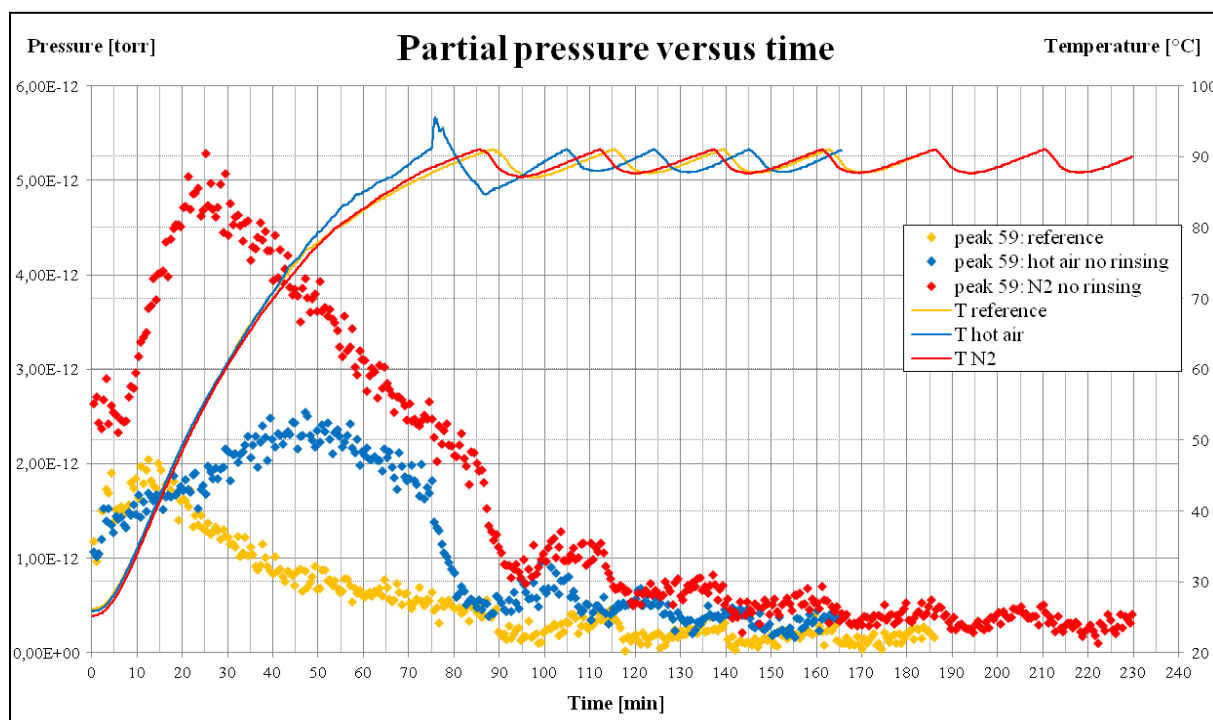


Figure 3.39 : graphique de l'évolution de la pression partielle de la masse 59 pour l'échantillon séché à l'air chaud (courbes bleues) et pour celui séché à l'azote à $T = T_{\text{ambiante}}$ (courbes rouges). En jaune la référence.

Pour l'ion 59, ainsi que les autres du deuxième groupe, on observe que la valeur de pression partielle de l'échantillon séché à l'azote (points rouges) est significativement plus grande que celle de l'échantillon séché à l'air chaud. De plus, pour l'échantillon séché à l'azote, on peut noter l'analogie de l'évolution de la pression partielle avec celle décrite précédemment pour les masses du premier groupe, avec un maximum après environ 30 minutes du début de la mesure (voir paragraphe 3.2.2 : « Étude du dégazage de la contamination résiduelle en fonction de la variation de la température de la surface de l'échantillon »).

Cette augmentation de la valeur de la pression partielle ainsi que son évolution avec la température paraissent être directement liées à la différence entre les procédures de nettoyage. En effet, il est raisonnable supposer que l'absence de rinçage laisse une contribution supplémentaire en termes de contamination. Cette contribution supplémentaire peut être déterminée par des composés liés à la surface de l'échantillon de manière plus faible que les composés résidus après un nettoyage complet (lessivage + rinçage). Cet apport issu de la contribution supplémentaire pourrait être tel qu'il cache, dans la plus part des cas, la contribution au dégazage des composés les plus liés à la surface métallique. Cette hypothèse est cohérente avec l'existence d'un maximum de la pression partielle à température relativement basse et l'évolution de la pression observée.

Dans l'enregistrement de la masse 59, on peut reconnaître ces deux contributions. La contamination associée à l'absence de rinçage détermine le maximum après environ 30 minutes alors que l'apport des composés liés de manière plus intense à la surface est reconnaissable dans l'épaulement autour des 50 minutes. En renfort de cette interprétation, on peut noter l'analogie entre cet épaulement de la courbe de l'échantillon séché à l'azote et le maximum de la courbe de l'échantillon séché à l'air chaud (en bleue).

Pour l'échantillon séché à l'air chaud (points bleus), on retrouve, globalement, la tendance caractéristique des pics du deuxième groupe. Notamment, la pression partielle présente des valeurs initiales du même ordre de grandeur que celles de la référence, à démonstration de l'efficacité du séchage à l'air chaud. De plus, elle atteint un maximum très large (ou un plateau) après environ 50 minutes du début de la mesure, quand la température de l'échantillon est assez élevée pour permettre le dégazage des composés résidus du nettoyage les plus liés à la surface.

Le séchage à l'azote à température ambiante ne semblerait donc pas suffire pour éliminer la contribution supplémentaire de contamination, le séchage à l'air chaud se montrant lui plus efficace (il faut noter que la température de l'air sur l'échantillon n'est pas mesurée, mais elle sort du pistolet à environ 220 °C, une température significativement plus haute de celle atteinte lors de la mesure RGA).

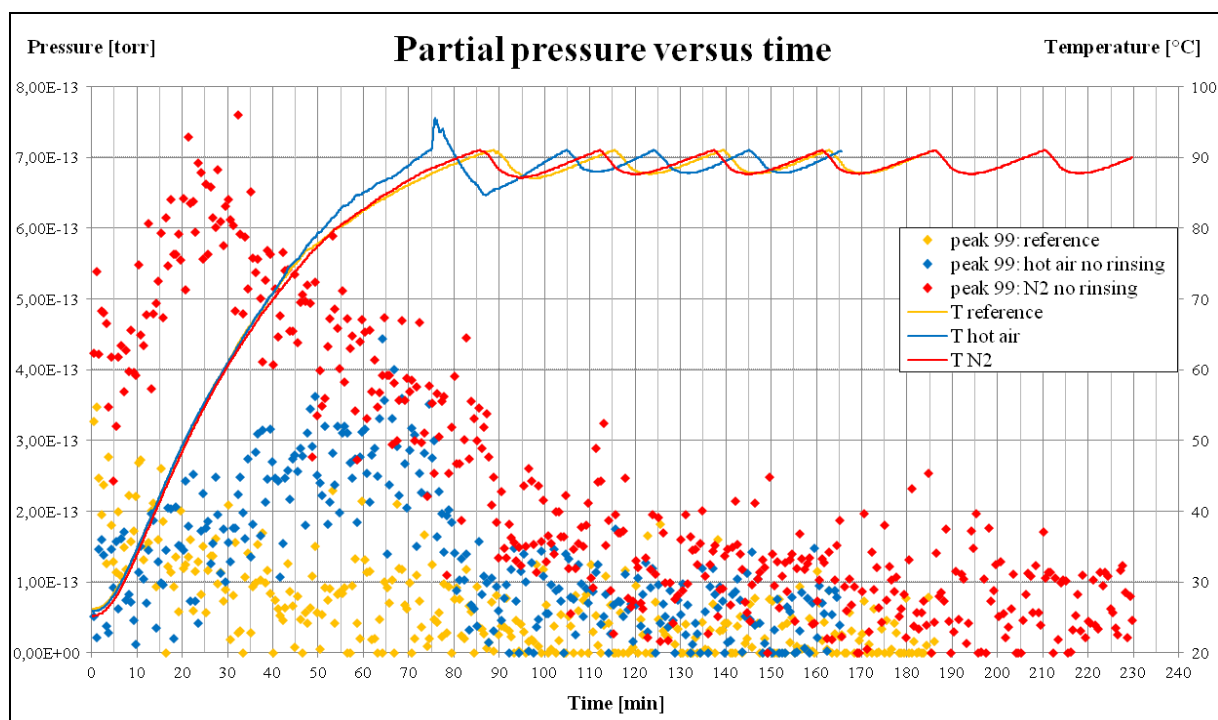


Figure 3.40 : graphique de l'évolution de la pression partielle de la masse 99 pour l'échantillon séché à l'air chaud (courbes bleues) et pour celui séché à l'azote à $T = T_{\text{ambiante}}$ (courbes rouges). En jaune la référence.

Bien que pour la masse 99 (figure 3.40 ci-dessus) les valeurs de pression partielle soient plutôt faibles et les mesures assez bruitées, les résultats permettent, néanmoins, de discriminer assez clairement les deux tendances déjà mis en évidence lors de l'analyse des ions du deuxième groupe (ions 59, 60, 73, 88 et 101).

Pour l'échantillon séché à l'azote (points rouges), l'évolution de la pression partielle de la masse 99 présente, selon l'attente, les caractéristiques typiques des ions du premier groupe (couples 41-43, 55-57, etc.), avec un maximum entre 20 et 30 minutes du début de la mesure.

Au contraire, pour l'échantillon qui a subi le séchage standard (points bleus) on peut supposer l'existence d'un maximum/un plateau autour des 50 minutes, caractéristique plutôt des ions du deuxième groupe. Cela paraît donc indiquer l'existence d'une contamination issue de composés avec une liaison très forte avec la surface. En considérant les valeurs très faibles de la pression partielle pour cette courbe, nous pouvons supposer que cette contribution liée au nettoyage est d'habitude cachée par la contribution très majoritaire donnée par une contamination organique générique.

Conclusions. Cette analyse nous a permis d'une part de tester la mesure RGA sur un nombre limité de masses opportunément choisies, en démontrant sa validité à détailler l'évolution de la pression des ions analysés. D'autre part, nous avons pu caractériser l'impact des deux différentes techniques de séchage en termes de la contamination résiduelle issue du nettoyage.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du séchage à l'air chaud par rapport à celui à l'azote à température ambiante. Notamment, pour l'échantillon séché à l'air chaud on observe pour tous les ions (aussi l'ion 99 du premier groupe) l'évolution typique des ions du deuxième groupe, avec une valeur de la pression partielle initialement comparable à celle de la référence et un maximum après environ 50 minutes, en concomitance avec une température de l'échantillon assez haute. Cela pourrait indiquer que la contamination résiduelle est composée principalement par des molécules avec une liaison assez intense avec la surface métallique.

L'analyse de l'échantillon séché avec l'azote à température ambiante nous permet de supposer l'existence de deux contributions différentes au dégazage. La première contribution montre les caractéristiques typiques des masses du premier groupe, avec une valeur importante de la pression partielle et son évolution caractérisée par un maximum étroit après environ 30 minutes du début de la mesure. Cela confirmerait la présence d'une contamination importante caractérisée par une liaison assez faible avec la surface de l'échantillon. Au contraire, la deuxième contribution, minoritaire dans cet échantillon, paraît présenter des caractéristiques analogues aux celles de la contamination détectée sur l'échantillon séché à l'air chaud. Cette deuxième contribution paraît être donnée par des composés très liés à la surface.

Ces résultats sont aussi cohérents avec l'hypothèse de l'existence de deux contributions au dégazage pour les masses du 1^{er} groupe, avancée lors de l'analyse du nettoyage industriel (voir le paragraphe 3.2.3.1, analyse de la masse 57). En effet, dans le cas du nettoyage industriel les ions du premier groupe (les couples des pics 41-43, 55-57, etc.) montrent des évolutions de la pression partielle analogues à celles des masses du deuxième groupe (pics 59, 60, 73, 88 et 101) trouvées pour l'échantillon séché à l'azote. Cette analogie permet de supposer que pour les ions du premier groupe aussi il y a une contribution au dégazage associée à des composés avec une forte liaison avec la surface de l'échantillon, donc directement liés aux propriétés chimiques du nettoyage. Néanmoins, compte-tenu de la nature très commune de ces ions, typiques des radicaux organiques, la contribution que l'on pourrait normalement associer à ces composés caractéristiques du nettoyage est cachée par la contribution très majoritaire issue d'une contamination plus générique (sous-produits du nettoyage, contamination atmosphérique, etc.) que l'on ne peut pas lier directement au nettoyage.

Suite à cette analyse, nous pouvons supposer que le séchage à haute température favorise l'élimination des composés de la contamination avec une liaison faible avec la surface. Ce qui révèle la contamination résiduelle la plus liée à la surface métallique, qui est la plus caractéristique du procédé subi par l'échantillon.

Analyse XPS.

Afin de renforcer l'analyse en spectrométrie de masse, nous avons étudié par spectroscopie de photoémission les caractéristiques de la surface de deux échantillons séchés respectivement à l'air chaud et à l'azote. Cette mesure XPS aussi est résolue en angle, néanmoins la quantité assez importante de carbone détectée sur la surface de l'échantillon séché avec l'azote entraîne une contribution très faible pour l'aluminium métallique (0.58%). Dans ces conditions, le calcul des épaisseurs des couches équivalentes n'est pas représentatif, raison pour laquelle l'analyse est limitée aux seuls spectres de photoémission.

Aluminium. Ci-dessous, les spectres XPS de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium (figure 3.41) pour les deux échantillons mesurés, ainsi que le tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments (tableau 3.11).

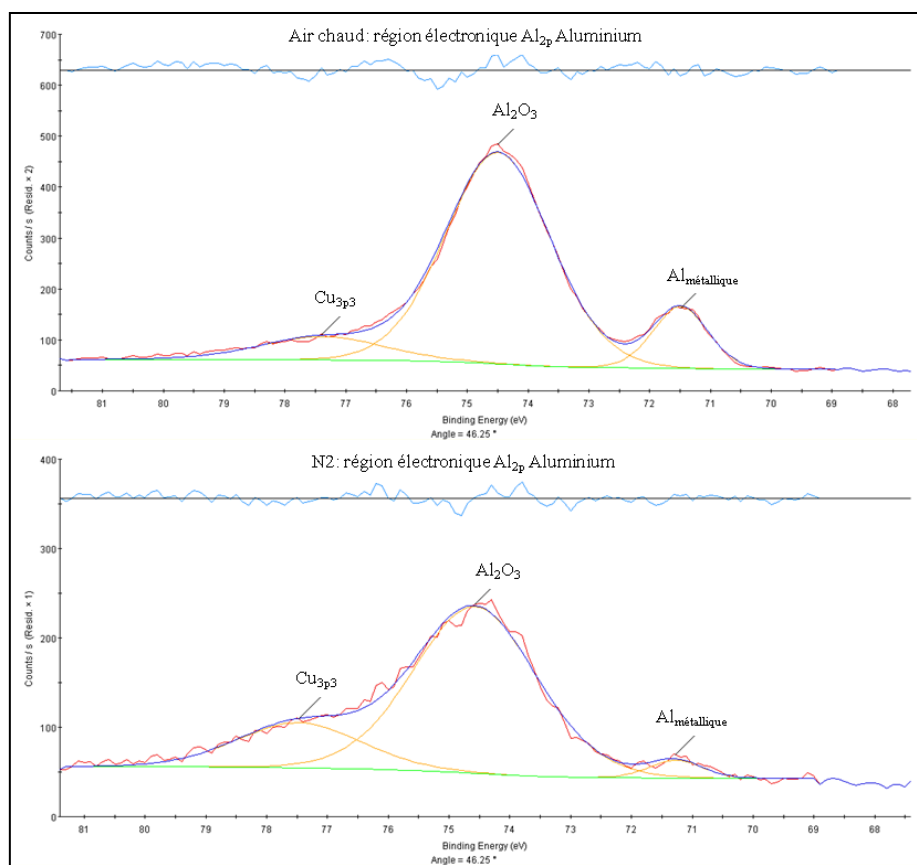


Figure 3.41 : spectres de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium, mesurés à un angle de $46,25^\circ$, obtenus pour les échantillons séché à l'air chaud et à l'azote à température ambiante.

Échantillon	Al_2O_3 [%at.]	$Al_{métallique}$ [%at.]
Air chaud	21.12	3.22
N_2 à $T = T_{ambiante}$	12.68	0.58

Tableau 3.11 : tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments pour l'aluminium pour les deux échantillons séchés à l'air chaud et à l'azote, respectivement.

Le spectre de chaque échantillon présente les trois contributions caractéristiques du spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium des pièces après nettoyage. On reconnaît la contribution principale de l'oxyde d'aluminium (à environ 74.5 eV) ainsi que celle de l'aluminium métallique (à environ 71.5 eV) et la contribution du cuivre (à environ 77.5 eV). On observe que la contribution globale pour l'aluminium est très différente pour les deux échantillons : la pale séchée à l'air chaud présente une contribution (24.34%) remarquablement plus importante que l'autre (13.26%). En particulier, on peut noter que pour l'échantillon séché à l'azote les contributions de l'oxyde et de l'aluminium métallique sont beaucoup plus faibles, d'où le signal très bruité et les pics à peine définis sur les spectres. Cela indique la présence d'une couche en surface, sans doute issue de la contamination carbonée, assez importante qui couvre la surface d'aluminium et réduit sa contribution au signal global.

Carbone. Ci-dessous, les spectres XPS de la région électronique C_{1s} du carbone (figure 3.42) pour les deux échantillons, ainsi que le tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments (tableau 3.12).

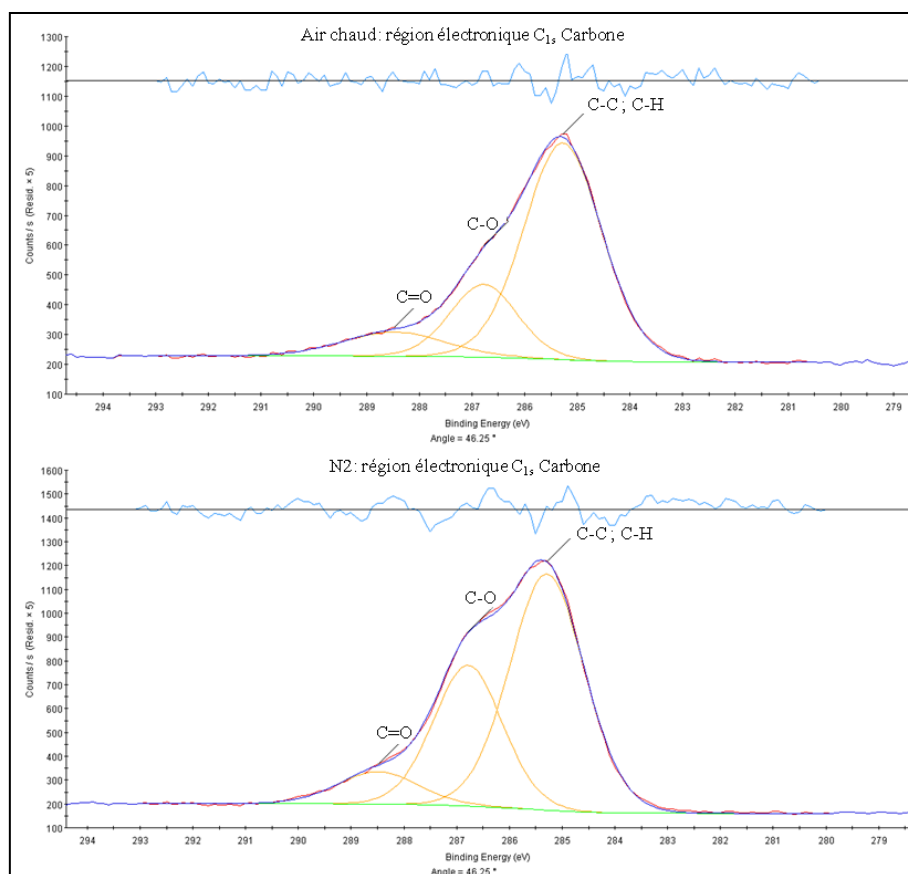


Figure 3.42 : spectres de la région électronique C_{1s} du carbone, mesurés à un angle de $46,25^\circ$, obtenus pour les échantillons séché à l'air chaud et à l'azote à température ambiante.

Échantillon	C-C et C-H [%at.]	C-O [%at.]	C=O [%at.]
Air chaud	17.96	5.19	2.63
N_2 à $T = T_{\text{ambiante}}$	26.77	14.69	3.94

Tableau 3.12 : tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments pour le carbone pour les deux échantillons séchés à l'air chaud et à l'azote, respectivement.

Tout d'abord on peut noter pour ces deux échantillons, comme pour les échantillons objets des analyses XPS précédentes, la présence des trois contributions que l'on a associées aux liaisons C-C et C-H (pic à environ 285 eV), C-O (pic à environ 287 eV) et aux liaisons doubles C=O (pic à environ 289 eV). Dans ce cas, on peut bien discriminer la contribution à haute énergie des liaisons doubles carbone-oxygène seulement ébauchée dans les spectres des analyses précédentes.

On constate que la quantité globale liée aux composés carbonés pour l'échantillon séché à l'azote (45.4%) est presque deux fois plus forte que celle pour l'échantillon séché à l'air chaud (25.78%). Cela est cohérent avec les résultats pour l'aluminium et explique les faibles quantités détectées pour l'oxyde et l'aluminium métallique. De plus, on observe que l'écart le plus important entre les deux échantillons est pour la contribution associée aux liaisons C-O, que l'on a précédemment corrélé aux substances présentes dans les lessives. On peut donc supposer que le séchage à l'azote à température ambiante laisse un important résidu carboné provenant des lessives.

Oxygène. Ci-dessous, les spectres XPS de la région électronique O_{1s} de l'oxygène (figure 3.43) pour les deux échantillons, ainsi que le tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments (tableau 3.13).

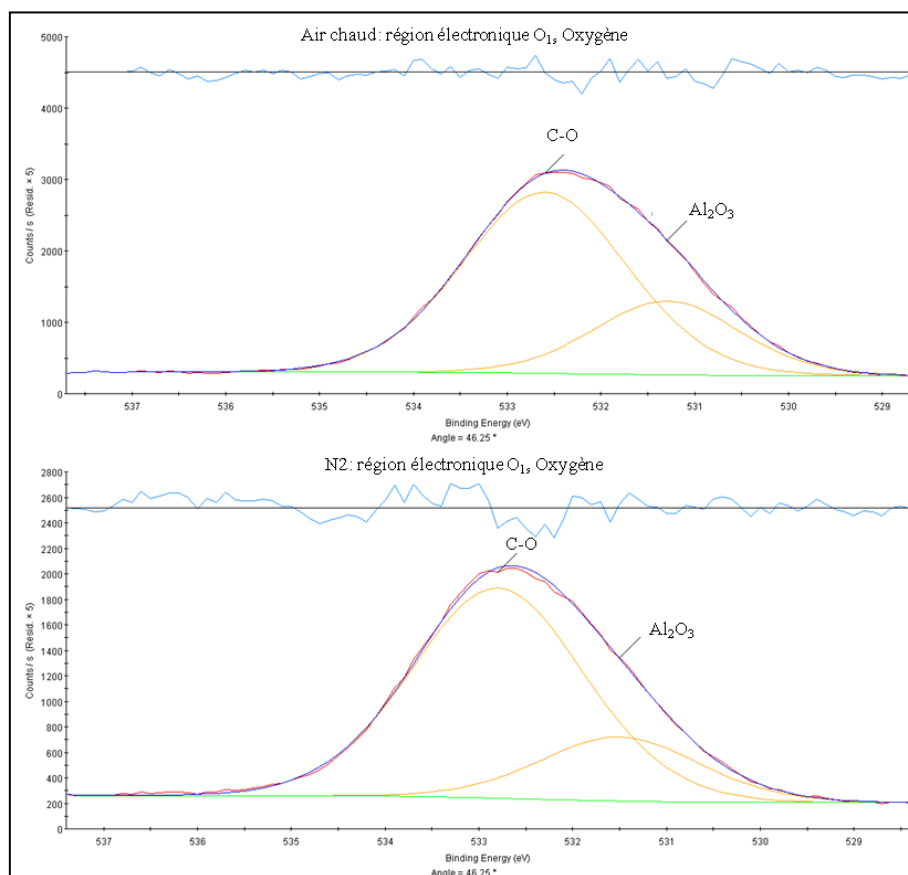


Figure 3.43 : spectres de la région électronique O_{1s} de l'oxygène, mesurés à un angle de $46,25^\circ$, obtenus pour l'échantillon séché à l'air chaud et à l'azote à température ambiante.

Échantillon	C-O [%at.]	Al_2O_3 [%at.]
Air chaud	27.66	9.96
N_2 à $T = T_{\text{ambiante}}$	21.56	6.05

Tableau 3.13 : tableau de synthèse des concentrations chimiques relatives des éléments pour l'oxygène pour les deux échantillons séchés à l'air chaud et à l'azote, respectivement.

Dans les spectres de l'environnement de l'oxygène, on observe la présence des deux contributions associées aux liaisons C-O et à l'oxyde d'aluminium. La quantité globale pour les composés de l'oxygène est plus grande dans l'échantillon séché à l'air chaud, ce qui est cohérent avec les conclusions sur les autres deux environnements chimiques analysés.

Conclusions. Ces résultats reflètent ceux de l'analyse en spectrométrie de masse. De manière analogue à la contamination organique en phase gazeuse, la contamination carbonée superficielle détectée par XPS est plus intense sur l'échantillon séché à l'azote à température ambiante. Cela confirme l'efficacité réduite du séchage à l'azote à température ambiante par rapport à celui à l'air chaud, déjà identifiée avec la mesure RGA, pour la diminution de la contamination carbonée. La quantité importante de composés carbonés qui couvre la surface métallique et la petite contribution de l'aluminium qui en résulte rend difficile une analyse plus détaillée pour l'échantillon séché à l'azote, notamment au niveau d'épaisseur des couches équivalentes. Néanmoins, les spectres pour les différents environnements analysés montrent les mêmes pics indépendamment du type de séchage et confirment la nature chimique analogue des composés présents et des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu sur la surface.

3.2.4 Conclusions globales de l'étude de la contamination résiduelle après le procédé de nettoyage des pièces en aluminium de pompe ATH 2303 M

L'analyse RGA des stators nettoyés a mis en évidence les mêmes pics identifiés suite à l'analyse préliminaire. Notamment, nous avons retrouvé les pics des deux groupes préalablement définis :

- groupe 1 : les couples des pics centrés autour de multiples de 14 a.m.u. (41-43, 55-57, etc.) ;
- groupe 2 : les ions particuliers (59, 60, 73, 87, 88 et 101).

Ces résultats ont été trouvés pour le nettoyage industriel aussi bien que pour celui « in vitro » et ils ont été confirmés par une analyse TD-GCMS/FID aussi.

L'analyse de la pression partielle en fonction de la température de l'échantillon, nous a permis d'évaluer qualitativement les énergies de désorption des pics étudiés. Nous avons trouvé des énergies plus grandes pour les ions du deuxième groupe. Ces pics paraissent être issus d'une contamination plus profonde, en contact direct avec la surface métallique de l'échantillon. Les pics du premier groupe, au contraire, ont une énergie de désorption plus faible. Ces pics paraissent être issus d'une contamination plus en surface, moins liée à la surface de l'échantillon, ce qui est en accord avec la nature de ces pics. Nous pouvons donc distinguer :

- pics du premier groupe : représentatifs d'une contamination carbonée générique, pas forcément liée au nettoyage ;
- pics du deuxième groupe : liée plutôt aux propriétés physico-chimiques du nettoyage.

Néanmoins, l'analyse RGA d'un stator nettoyé avec procédé industriel a mise en évidence la contribution associée à une contamination très liée à la surface pour les pics du premier groupe aussi.

Pour pouvoir caractériser le procédé de nettoyage et étudier l'impact des différents paramètres du nettoyage sur la contamination résiduelle, nous avons développé une reproduction « in vitro » du nettoyage industriel. Après en avoir vérifié la validité par RGA et TD-GCMS/FID, nous avons étudié l'impact de la concentration de la lessive Surtec 600 e de la procédure de séchage sur la contamination résiduelle.

Pour la concentration de Surtec 600, nous avons pu établir un lien direct entre la concentration de lessive utilisée lors du nettoyage et la quantité de contamination organique résiduelle, aussi bien en phase gazeuse (RGA et TD-GCMS/FID) que sur la surface de l'échantillon (XPS). De plus, l'analyse XPS résolue en angle (PARXPS) nous a permis d'avancer des hypothèses sur les phénomènes physico-chimiques qui interviennent lors du nettoyage et d'évaluer la structure de la surface de l'échantillon suite au nettoyage.

Pour l'impact de la procédure de séchage, nous avons montré, par RGA et XPS, l'efficacité du séchage à haute température par rapport à celui à l'azote à température ambiante. De plus, l'analyse RGA paraît nous confirmer l'existence de plusieurs contributions à la contamination résiduelle. Notamment, l'analyse de l'échantillon séché à l'azote à température ambiante a mis en évidence l'existence d'une contribution à la contamination avec une liaison plus faible avec la surface métallique pour les pics du deuxième groupe aussi. La présence de cette contribution à basse température paraît confirmer les hypothèses sur la nature « parasite » de cette contribution, qui n'est pas directement liée aux phénomènes physico-chimiques qui ont lieu sur la surface lors du nettoyage.

4. Chapitre 4 : Conclusions

Ce travail a porté sur l'étude et le développement d'une méthode de recherche, utilisable dans un milieu industriel, des sources de contamination chimique de pompes à vide turbo moléculaires des futurs équipements de lithographie EUV. Plus précisément, il jette les bases de la caractérisation par spectrométrie de masse en phase gazeuse (RGA) de la contamination carbonée résiduelle du processus de production des parties en aluminium d'une pompe turbo moléculaire, notamment turbines et stators.

Un banc de mesure RGA développé spécialement pour un contexte industriel nous a permis de détecter la contamination organique même la plus faible, issue des échantillons de petite taille. Cela a été rendu possible grâce à un système de chauffage infra rouge (IR) qui favorise sélectivement le dégazage des échantillons.

Une analyse préliminaire de la contamination carbonée résiduelle issue de la chaîne de production des turbines a été réalisée par TD-GCMS/FID et par XPS. Cette analyse nous a permis d'évaluer la potentialité de corrélérer les résultats de ces techniques de caractérisation et de reconnaître le nettoyage final comme l'étape la plus critique en termes de contamination résiduelle. De plus, grâce à l'identification de deux groupes de pics associables au procédé de nettoyage, elle a représenté le point de départ pour notre étude RGA.

Après avoir vérifié par RGA aussi l'existence des deux groupes de pics identifiés par TD-GCMS/FID, nous avons étudié l'évolution du dégazage de l'échantillon, en fonction de la température, pour ces masses. Cela nous a permis de mettre en évidence deux contributions différentes à la contamination résiduelle. La contribution la plus liée à la surface métallique et donc plus représentative des phénomènes physico-chimiques qui ont lieu sur la surface lors du nettoyage paraît être associée aux pics du deuxième groupe. Une deuxième contribution liée plutôt aux conditions dans lesquelles a lieu le nettoyage paraît-elle principalement affecter les pics du premier groupe.

Le développement d'un procédé de nettoyage « in vitro », représentatif du nettoyage industriel, nous a permis de caractériser le nettoyage par rapport à la concentration de lessive utilisée et à la procédure de séchage.

Une caractérisation croisée par TD-GCMS/FID et par RGA nous a permis d'établir un lien direct entre la contamination organique résiduelle et la concentration de lessive utilisée. Nous avons ensuite corrélé ces résultats avec la caractérisation de la structure de la surface obtenue par XPS.

Suite aux résultats obtenus, nous avons développé une procédure RGA, basée sur la mesure d'un nombre réduit de masses, seulement sept, qui permet de suivre plus finement l'évolution du dégazage des échantillons. En utilisant cette nouvelle procédure RGA et en la confrontant avec une analyse XPS, nous avons enfin comparé deux procédures de séchage différentes.

Notre travail a ainsi permis de démontrer la possibilité d'utiliser la spectrométrie de masse comme technique pour caractériser un procédé industriel. Cela a été possible grâce au développement d'une procédure de caractérisation RGA fiable, spécifique pour étudier la contamination organique résiduelle issue du procédé de production des turbines et des stators.

La caractérisation du procédé de nettoyage effectuée a donné des résultats très intéressants, en permettant d'établir des liens entre certaines propriétés du nettoyage et la contamination résiduelle. Néanmoins, cette caractérisation mérite d'être approfondie en prenant en compte aussi d'autres paramètres du nettoyage.

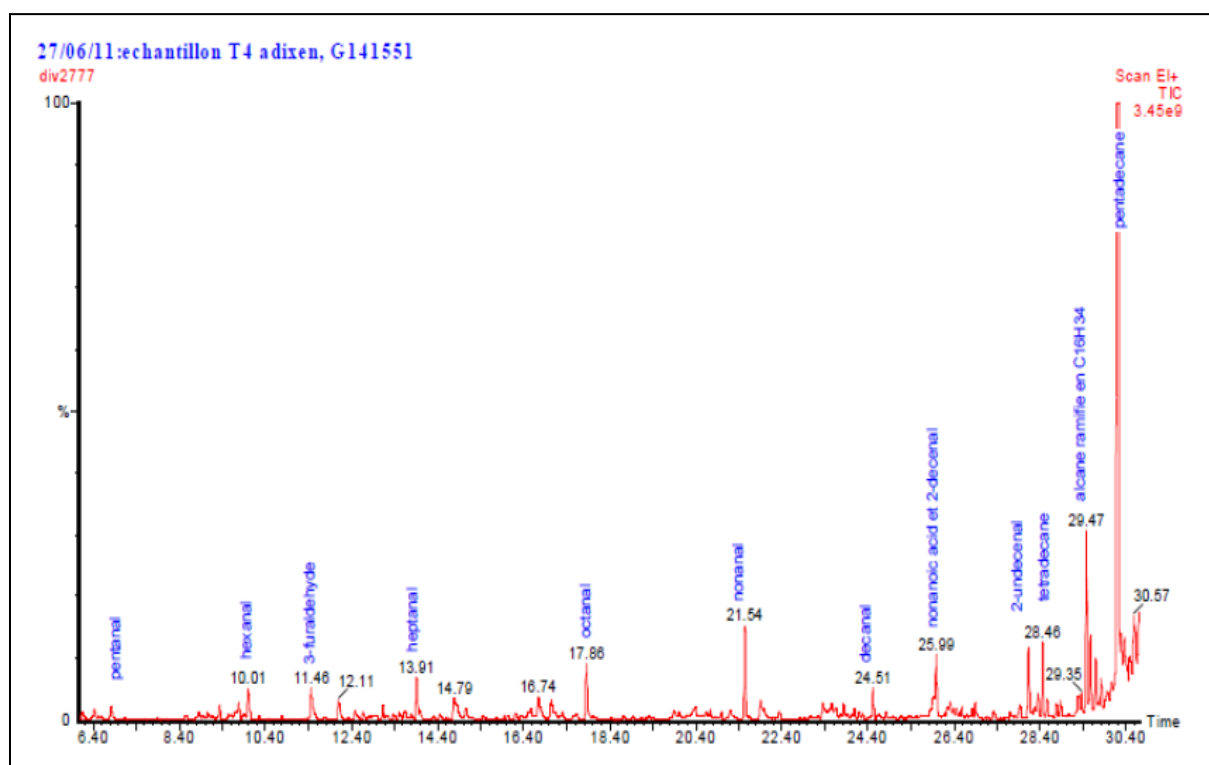
Le travail présenté jette les bases pour plusieurs applications qui peuvent être très intéressantes en milieu industriel.

D'abord, cette méthode de caractérisation peut être utilisée pour étudier la contamination résiduelle dans d'autres contextes. On peut utiliser cette méthode pour étudier et développer de techniques de nettoyage alternatives qui offriront les performances de propreté exigées dans l'utilisation de telles pompes pour des procédés tels que la lithographie Extrême Ultra-Violet (EUVL). Ensuite, on peut appliquer cette méthode d'analyse à d'autres procédés de fabrication comme les pièces surmoulées (moteur, pivoterie palier magnétique) et pour une pompe complète après assemblage.

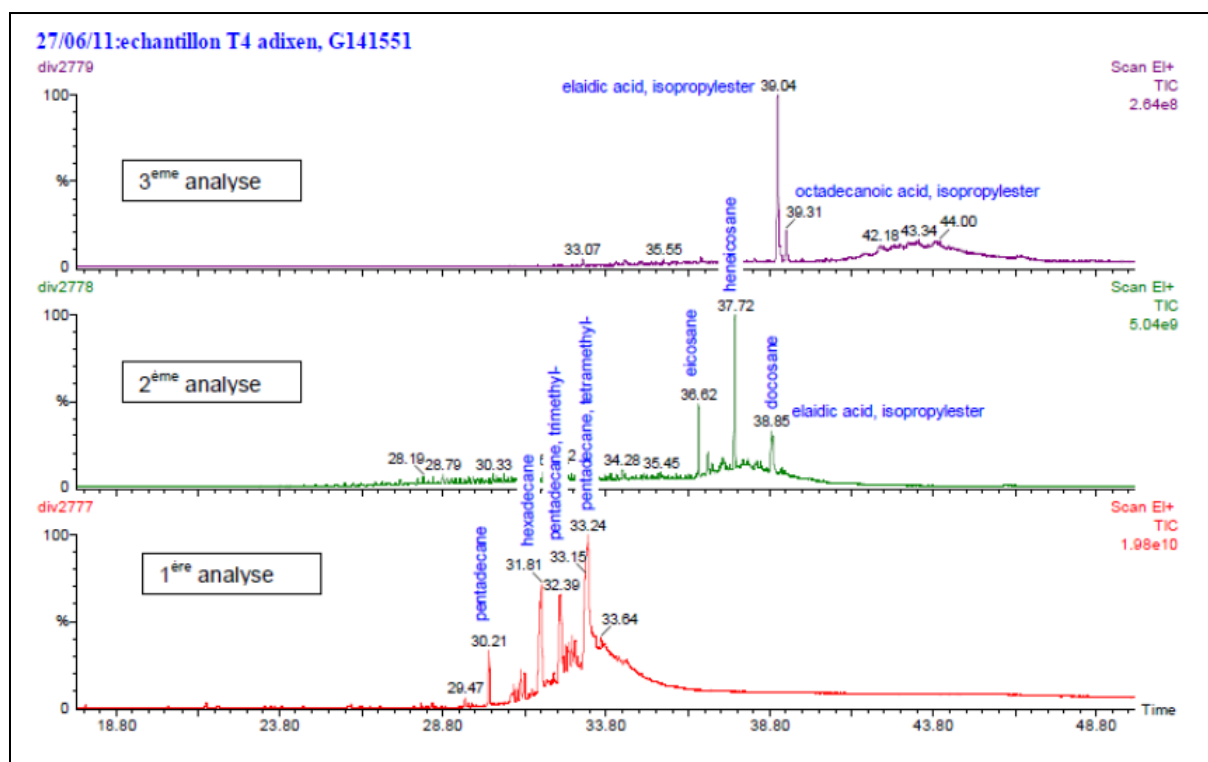
Ensuite, on peut penser d'adapter la procédure de mesure RGA pour un contrôle de la qualité de pièces produites, directement sur la chaîne de production. La conception industrielle du dispositif RGA que nous avons utilisé permet d'envisager son utilisation pour développer une étape de contrôle RGA de la contamination résiduelle in-situ au niveau de la chaîne de production. Cela permettrait de faire le monitoring de la contamination des pièces pendant le procédé de production et notamment de contrôler les performances du procédé de nettoyage, pour intervenir opportunément en cas de besoin.

Annexe 1 : Résultats de l'analyse TD-GCMS préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M

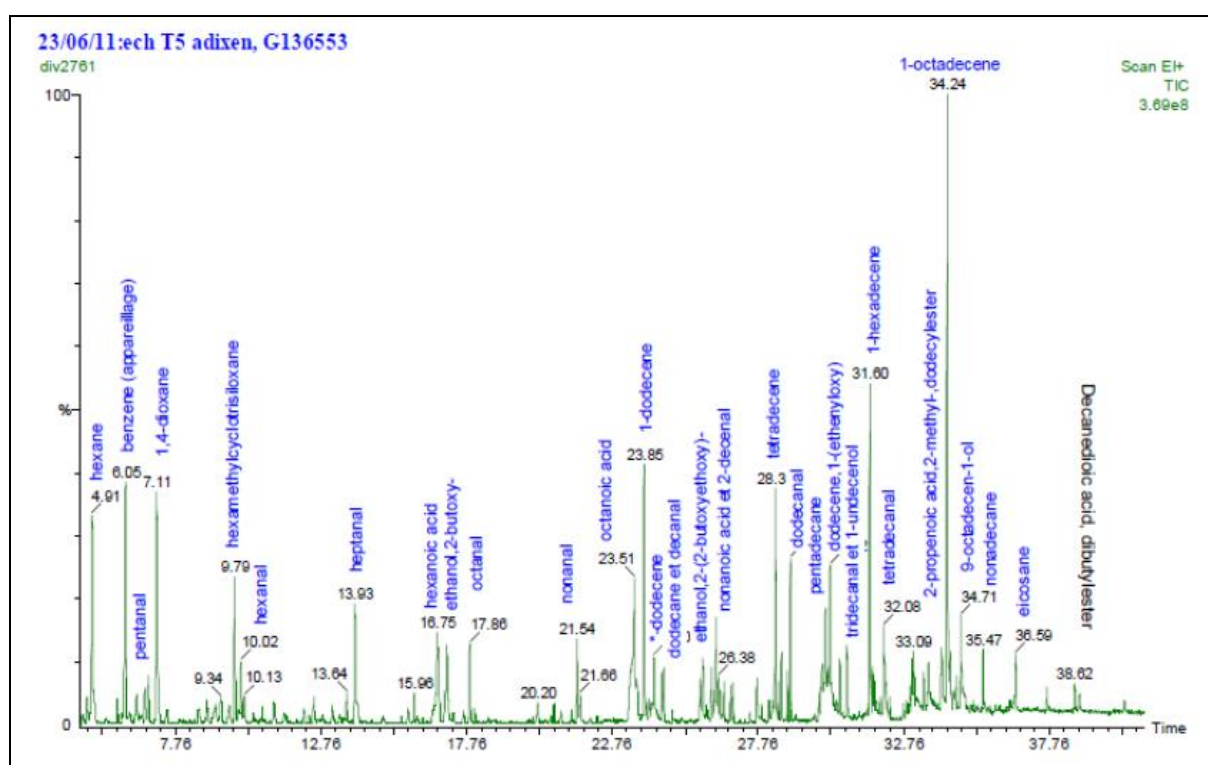
Les figures ci-dessous montrent les chromatogrammes de l'analyse TD-GCMS/FID préliminaire sur deux échantillons de turbine de pompe turbo moléculaire ATH 2303 M. Il s'agit d'une pale de turbine après finition (T4) et d'une pale de turbine après nettoyage industriel (T5).



Annexe 1 - figure 1 : chromatogramme de l'analyse de l'échantillon de turbine après finition (T4) pour les temps de rétention courts (< 30 min), correspondant aux composés volatiles à peu volatiles.



Annexe 1 - figure 2 : chromatogrammes de l'échantillon de turbine après finition (T4) obtenus successivement pour 3 cycles consécutifs d'injection-analyse pour des temps de rétention > 18 min, correspondants aux contaminants peu à très peu volatils.



Annexe 1 - figure 3 : chromatogramme de l'analyse de l'échantillon de turbine nettoyé par processus industriel (machine Durr) (T5).

Annexe 2 : Résultats de l'analyse XPS préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M

Ci-dessous, nous présentons les résultats de l'analyse XPS préliminaire de la contamination produite par la chaîne de production des pompes turbo moléculaires ATH 2303 M pour les échantillons T1, T2, T3 et T4.

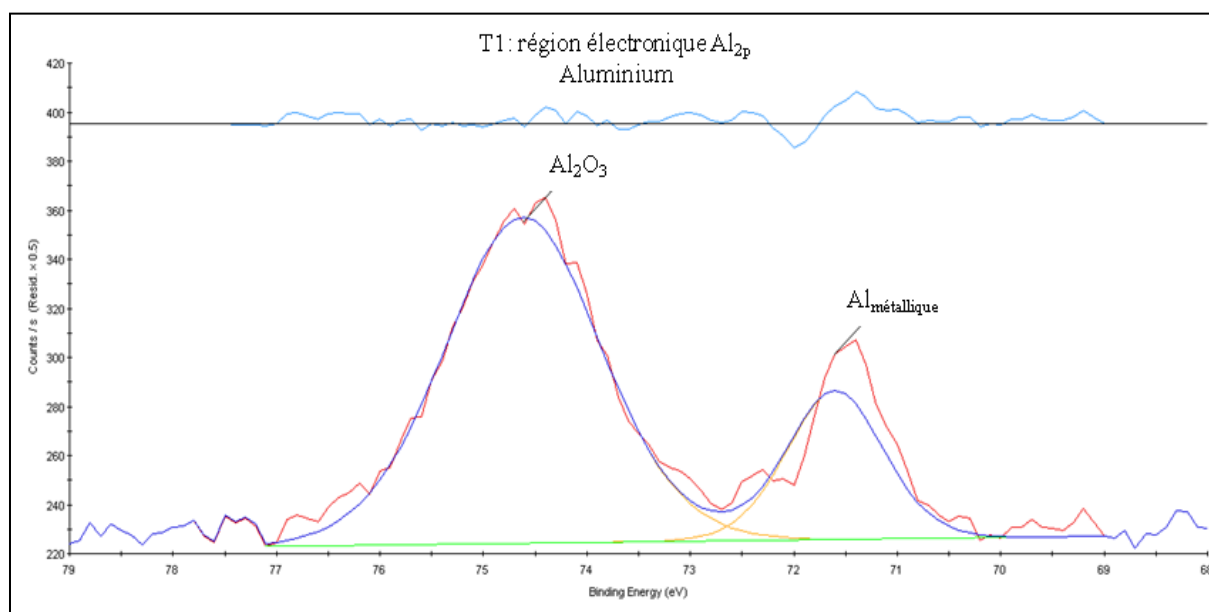
Échantillon T1 – pale de turbine après taillage.

Pour l'échantillon T1, la mesure révèle une quantité globale de carbone très importante (81.27%), avec une contribution très significative d'oxygène (17.99%) et seulement une trace (0.74%) de l'aluminium de la pale.

Élément	Énergie du pic [eV]	Concentration élément [%at.]
Al _{2p} : Al ₂ O ₃	74.62	0.58
Al _{2p} : Al _{métallique}	71.60	0.16
C _{1s} : C-C ; C-H	285.47	49.31
C _{1s} : C-O	286.93	31.96
O _{1s} : C-O	533.34	17.99

Annexe 2 - tableau 1 : valeurs des énergies des pics principaux, avec leurs concentrations pourcentages, relatifs aux éléments les plus importants détectés sur la surface de l'échantillon T1.

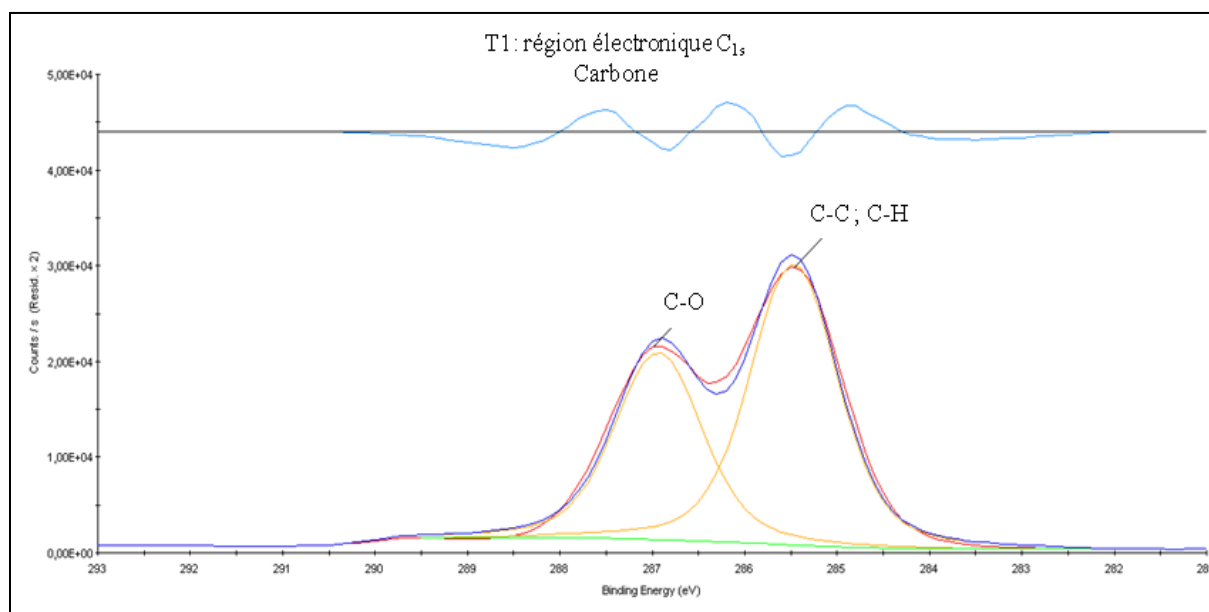
Aluminium.



Annexe 2 - Figure 1 : spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium obtenu pour l'échantillon T1.

Le signal de l'aluminium est dominé par la contribution de l'oxyde d'aluminium à 74.62 eV (pic Al_2O_3), avec une deuxième contribution bien visible à énergie plus faible (71.6 eV), associé à l'aluminium métallique du substrat (pic $\text{Al}_{\text{métallique}}$). La présence du pic caractéristique de l'oxyde d'aluminium est cohérente avec les phénomènes d'oxydation très rapides qui ont lieu sur une surface d'aluminium lors qu'elle est exposée à l'oxygène. La présence du deuxième pic, caractéristique de l'aluminium métallique, peut être expliquée par la très forte contamination carbonée, associable aux résidus du lubrifiant utilisé pendant l'usinage, qui couvre entièrement la surface de l'échantillon. La couche d'huile résiduelle empêche donc à l'oxygène d'entrer en contact avec les surfaces d'aluminium juste usinées, en réduisant leur oxydation.

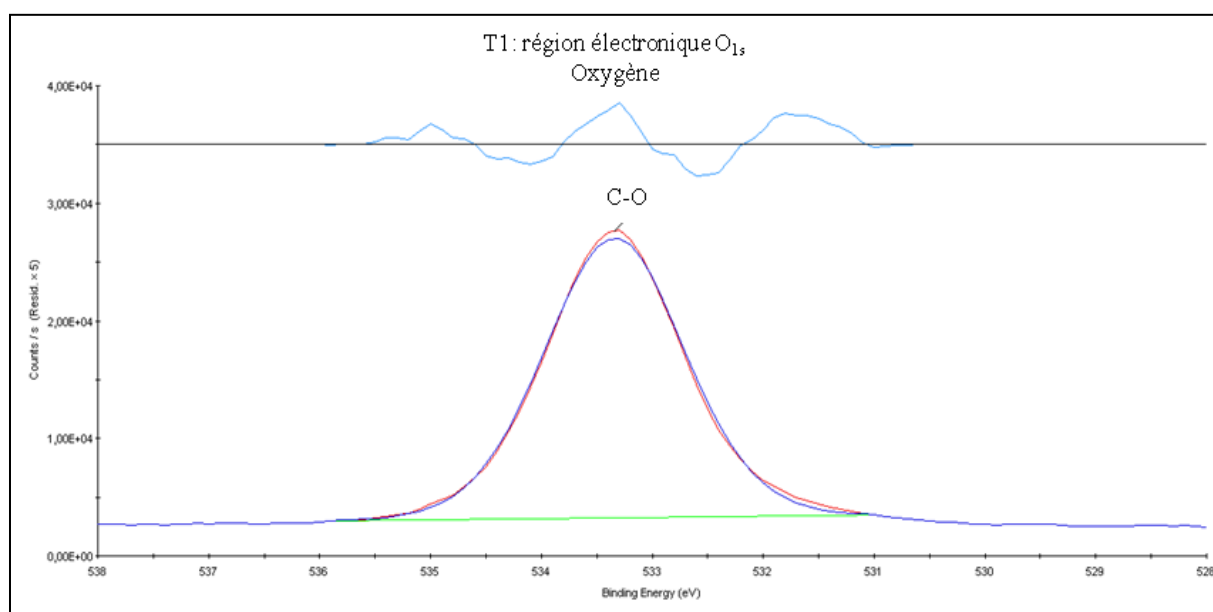
Carbone.



Annexe 2 - Figure 2 : spectre de la région électronique C_{1s} du carbone obtenu pour l'échantillon T1.

Le signal très important du carbone montre deux contributions principales aux énergies de 285.47 eV et 286.93 eV. Si l'interprétation du pic principal à 285.47 eV présente des difficultés du fait de la contribution classique de la contamination atmosphérique à cette énergie, il est néanmoins raisonnable de l'associer pour une large part aux liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène des alcènes simples et ramifiés présents généralement dans les huiles de coupe. Par contre, le pic à 286.93 eV peut être clairement associé aux liaisons simples carbone-oxygène (C-O) caractéristiques de plusieurs molécules également présentes dans les huiles de coupe. L'intensité remarquable de ce pic, dont la concentration relative est de 31.96%, révèle la présence importante, sur cet échantillon, de la contamination organique résiduelle due au lubrifiant utilisé.

Oxygène.



Annexe 2 - Figure 3 : spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène obtenu pour l'échantillon T1.

Le signal de l'oxygène peut être raisonnablement associé aux liaisons carbone-oxygène des contaminants qui couvrent entièrement la surface de l'échantillon, ce qui est cohérent avec le pic à 533.34 eV. Ce pic est le seul qu'on puisse discriminer à cause de la quantité d'huile importante présente sur l'échantillon qui masque d'éventuelles autres contributions, notamment celle de l'oxyde d'aluminium. Cette interprétation est en accord avec l'hypothèse faite au sujet de la nature de la deuxième contribution, pic à 286.93 eV, dans le spectre du carbone.

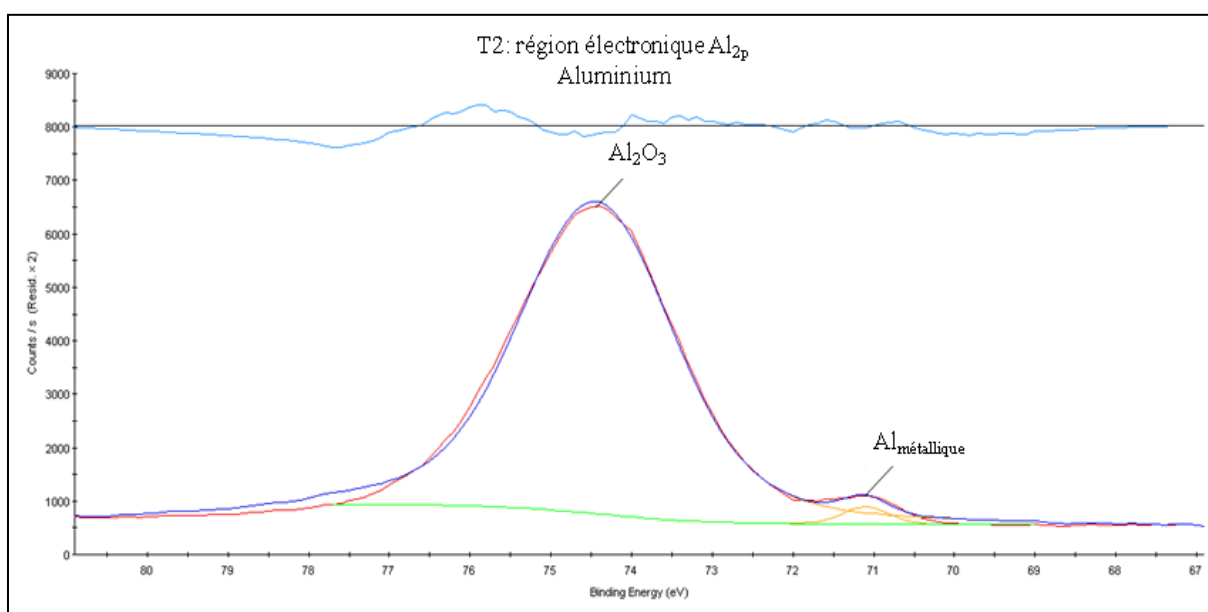
Échantillon T2 – pale de turbine après ébavurage chimique.

La mesure de l'échantillon T2 révèle une grande quantité des composés de l'oxygène (45.57%), alors que la quantité du carbone (24.53%) est fortement réduite par rapport à l'échantillon T1. La quantité d'aluminium est aussi très importante (28.72%). De plus, il y a des traces d'azote (0.57%) et de cuivre (le 0.61%).

Élément	Énergie du pic [eV]	Concentration élément [%at.]
Al_{2p} : Al_2O_3	74.44	28.28
Al_{2p} : $Al_{\text{métallique}}$	71.10	0.44
C_{1s} : C-C ; C-H	285.37	21.10
C_{1s} : C=O	288.52	3.43
O_{1s} : C-O	532.49	30.82
O_{1s} : Al_2O_3	530.93	14.75
Cu_{2p3}	932.88	0.61
N_{1s}	400.27	0.57

Annexe 2 - tableau 2 : valeurs des énergies des pics principaux, avec leurs concentrations pourcentages, relatifs aux éléments les plus importants détectés sur la surface de l'échantillon T2.

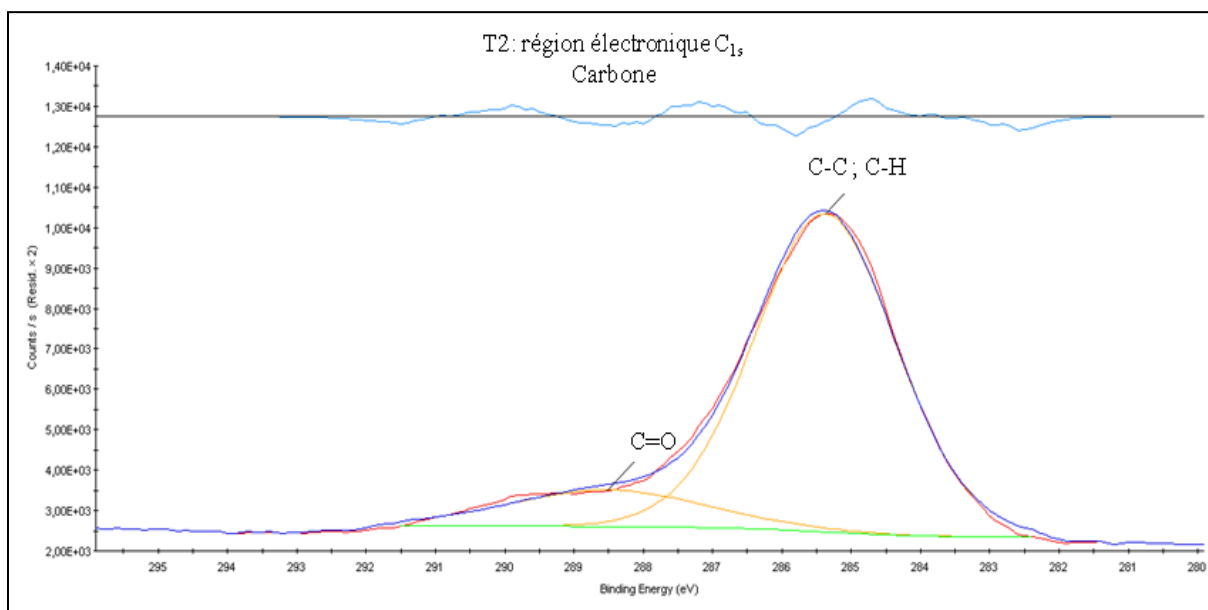
Aluminium.



Annexe 2 - Figure 4 : spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium obtenu pour l'échantillon T2.

Dans le spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium, le pic associé à la couche d'oxyde d'aluminium est bien visible à 74.44 eV. Dans cet échantillon, le pic caractéristique de l'aluminium métallique du substrat (71.1 eV) est très faible, en accord avec la concentration de cette contribution, seulement de 0.44%. On peut supposer que les multiples étapes de dégraissage-rinçage unies à l'action de l'étape d'ébavurage à la soude caustique réduisent la couche d'huile et qu'ensuite la passivation à l'acide nitrique favorise l'oxydation complète de la surface métallique.

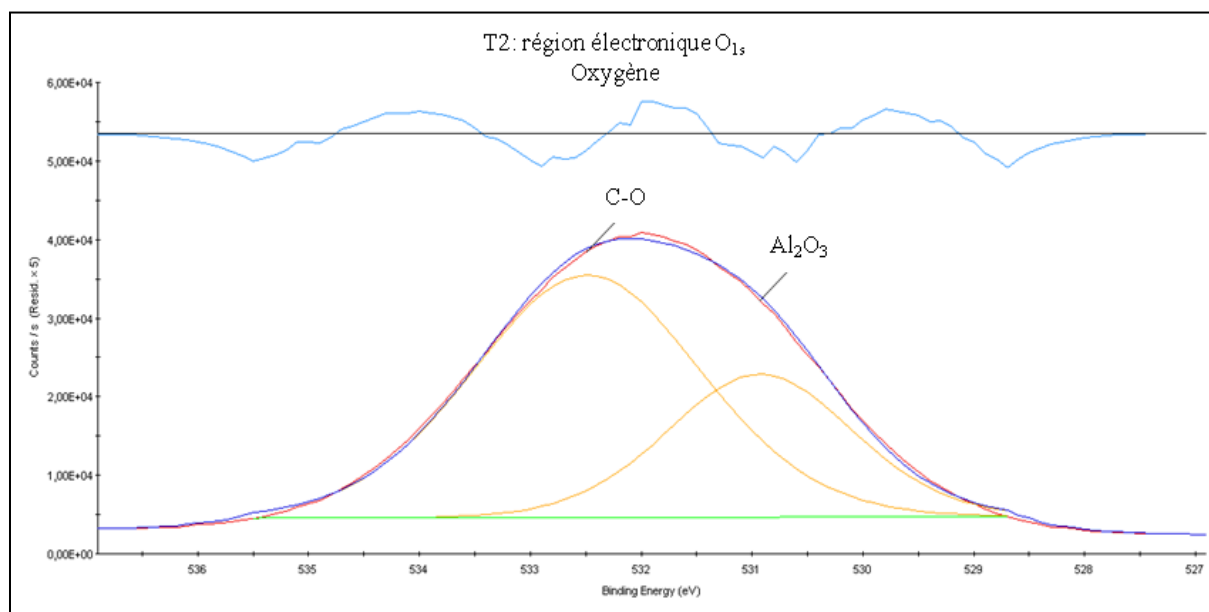
Carbone.



Annexe 2 - Figure 5 : spectre de la région électronique C_{1s} du carbone obtenu pour l'échantillon T2.

Le spectre de la région électronique C_{1s} du carbone présente deux contributions bien visible : le pic principale à 285.37 eV (associé aux liaisons C-C et C-H) et un deuxième pic beaucoup moins intense à 288.52 eV. Ce deuxième pic est associé aux liaisons doubles carbone-oxygène (C=O) qu'on peut trouver dans les composés normalement présents dans les lubrifiants utilisés pour l'usinage. La faible concentration (3.43%) de ce pic est cohérente avec la forte intensité du signal de l'aluminium et les hypothèses faites au sujet de l'effet dégraissant de l'étape d'ébavurage.

Oxygène.



Annexe 2 - Figure 6 : spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène obtenu pour l'échantillon T2.

Dans le signal assez intense de l'oxygène, on peut distinguer la présence des deux contributions. Au côté de la contribution principale associée aux liaisons carbone-oxygène (532.49 eV), on peut, en fait, voir l'épaule due au signal de l'oxyde d'aluminium (530.93 eV). La présence de cette deuxième contribution en concentration assez importante (14.75%) paraît confirmer les hypothèses faites au sujet des actions dégraissantes (dégraissage + ébavurage) et oxydantes (passivation) de cette étape.

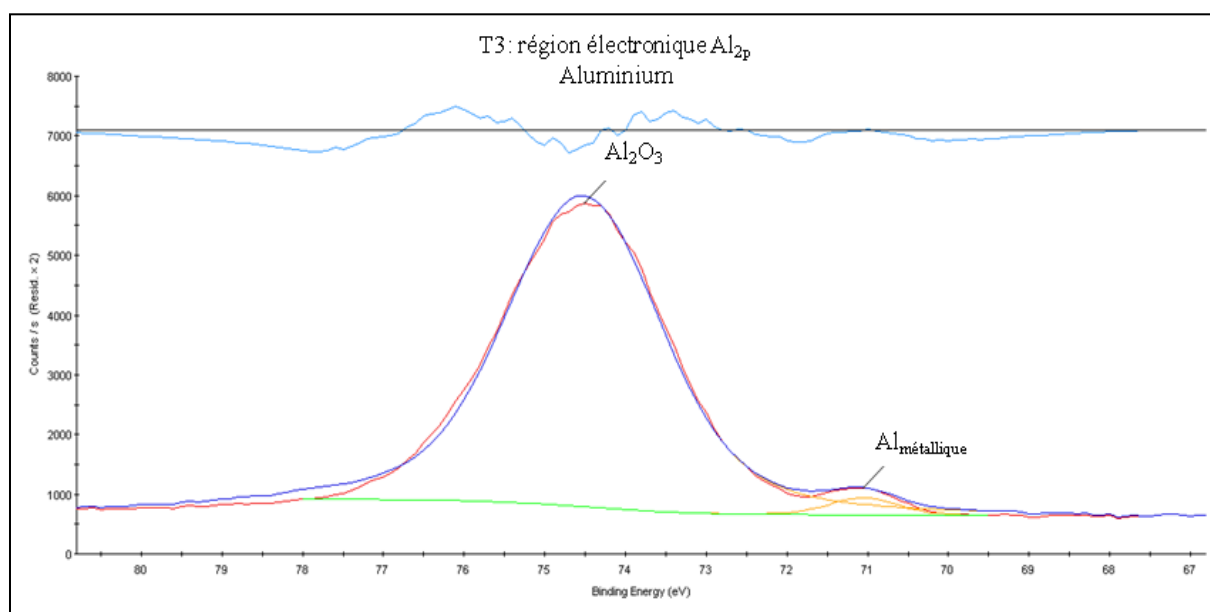
Échantillon T3 – pale après le test de ressuage.

Comme pour l'échantillon T2, la mesure de l'échantillon T3 révèle une concentration majoritaire d'oxygène (45.15%), avec deux contributions secondaires de carbone (28.1%) et d'aluminium (24.16%), respectivement. Des traces de calcium (1.76%), d'azote (0.56%) et de cuivre (0.28%) ont été trouvées.

Élément	Énergie du pic [eV]	Concentration élément [%at.]
Al _{2p} : Al ₂ O ₃	74.52	23.78
Al _{2p} : Al _{métallique}	71.06	0.38
C _{1s} : C-C ; C-H	285.82	22.84
C _{1s} : C=O	289.12	5.26
O _{1s} : Al ₂ O ₃	531.42	23.21
O _{1s} : C-O	532.89	21.94
Ca _{2p}	348.06	1.14
Ca _{2p} : pic satellite	351.65	0.62
N _{1s}	400.34	0.56
Cu _{2p}	933.40	0.28

Annexe 2 - tableau 3 : valeurs des énergies des pics principaux, avec leurs concentrations pourcentages, pour les éléments les plus importants détectés sur la surface de l'échantillon T3.

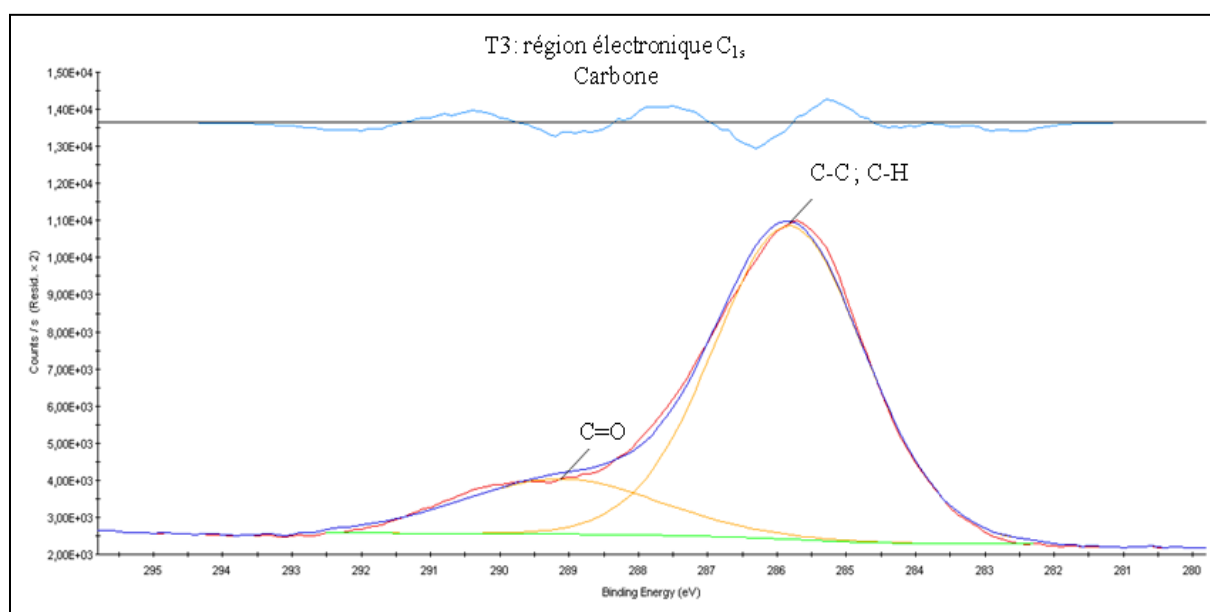
Aluminium.



Annexe 2 - Figure 7 : spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium obtenu pour l'échantillon T3.

Le spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium montre très clairement le signal lié à la couche d'oxyde d'aluminium (74.52 eV). Comme pour l'échantillon T2, le pic représentatif de l'aluminium métallique (71.06 eV) est à peine visible. La concentration de cette deuxième contribution est, en fait, seulement de 0.38%. Les caractéristiques du spectre de l'aluminium sont explicables si on pense à la nature de l'étape de ressuage. Il s'agit, en fait, d'un test purement visuel qui n'agit donc pas sur les propriétés physico-chimiques de la surface de l'échantillon.

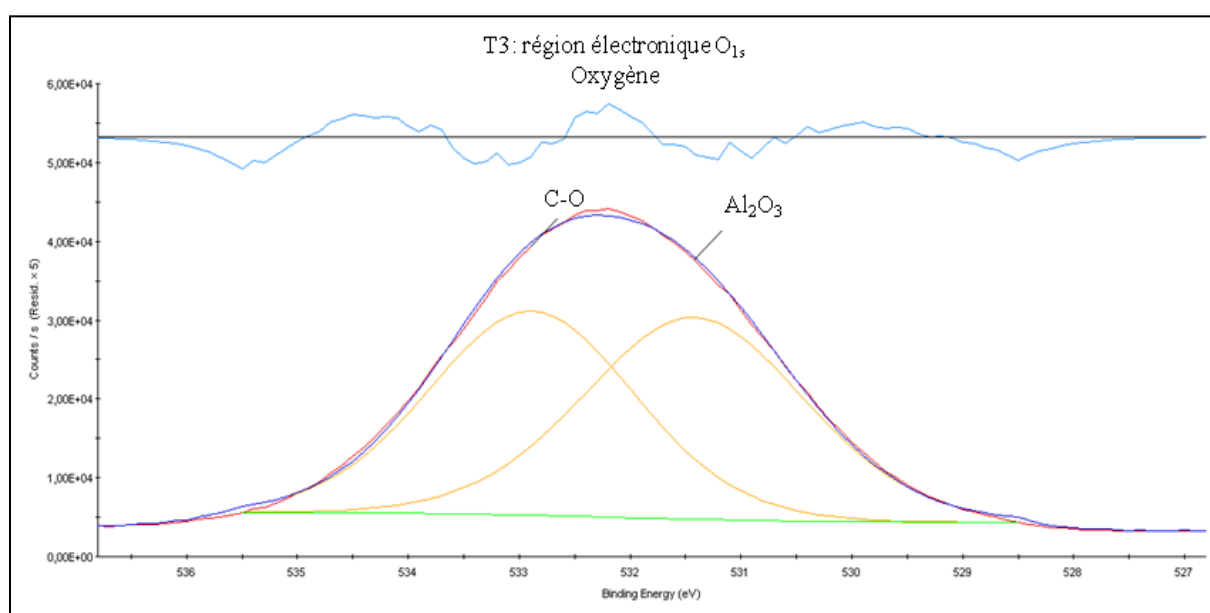
Carbone.



Annexe 2 - Figure 8 : spectre de la région électronique C_{1s} du carbone obtenu pour l'échantillon T3.

Le spectre de la région électronique C_{1s} du carbone montre la présence de deux contributions bien distinctes. La contribution principale est donnée par le pic à 285.82 eV, associé aux liaisons C-C et C-H. L'énergie du pic de la deuxième contribution (289.12 eV) est compatible avec les liaisons chimiques doubles carbone-oxygène (C=O). Comme pour l'échantillon T2, le signal de cette deuxième contribution est assez faible par rapport à la contribution principale (5.26%).

Oxygène.



Annexe 2 - Figure 9 : spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène obtenu pour l'échantillon T3.

Le spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène présent deux contributions, de façon analogue à l'échantillon T2. On peut voir le pic principal à 531.42 eV, lié à la couche d'oxyde d'aluminium, et le pic à 532.89 eV, caractéristique des liaisons chimiques carbone-oxygène, mises en évidence dans le spectre du carbone aussi. Il faut noter que les deux signaux ont presque la même intensité, avec la contribution plus intense (23.21%) donnée par le pic associé à l'oxyde d'aluminium.

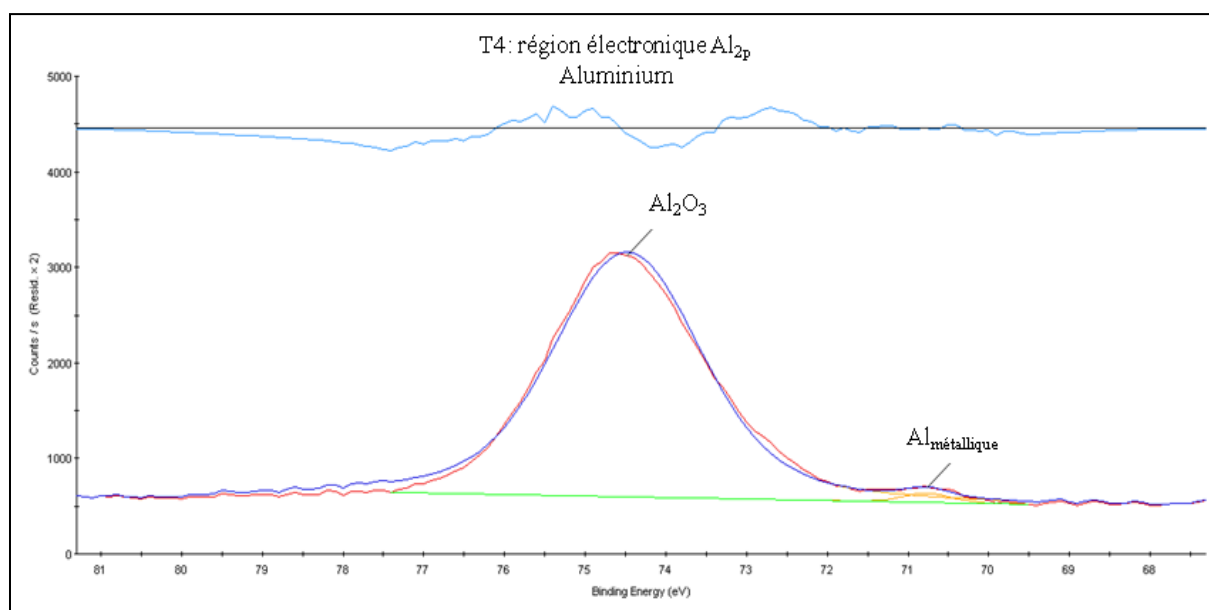
Échantillon T4 – pale de turbine après finition (usinage du côté intérieur de la turbine).

La mesure de l'échantillon T4 montre une importante quantité de composés du carbone (45.31%) et de l'oxygène (35.45%). La contribution de l'aluminium de la pale (14.27%) est aussi bien visible. De plus, il y a des traces de potassium (3.23%), de phosphore (0.68%), d'azote (0.47%), de sodium (0.32%) et de cuivre (0.25%).

Élément	Énergie du pic [eV]	Concentration élément [%at.]
Al_{2p} : Al_2O_3	74.48	14.11
Al_{2p} : $Al_{\text{métallique}}$	70.75	0.16
C_{1s} : C-C ; C-H	285.22	44.50
C_{1s} : pic satellite	283.49	0.81
O_{1s} : Al_2O_3	531.76	29.09
O_{1s} : Al_2O_3 (pic satellite)	530.36	6.36
K_{2p3}	293.21	1.70
K_{2p1}	295.98	1.53
P_{2p}	133.91	0.68
N_{1s}	400.34	0.47
Na_{1s}	1072.01	0.32
Cu_{2p}	932.93	0.25

Annexe 2 - tableau 4 : valeurs des énergies des pics principaux, avec leurs concentrations pourcentages, relatifs aux éléments les plus importants détectés sur la surface de l'échantillon T4.

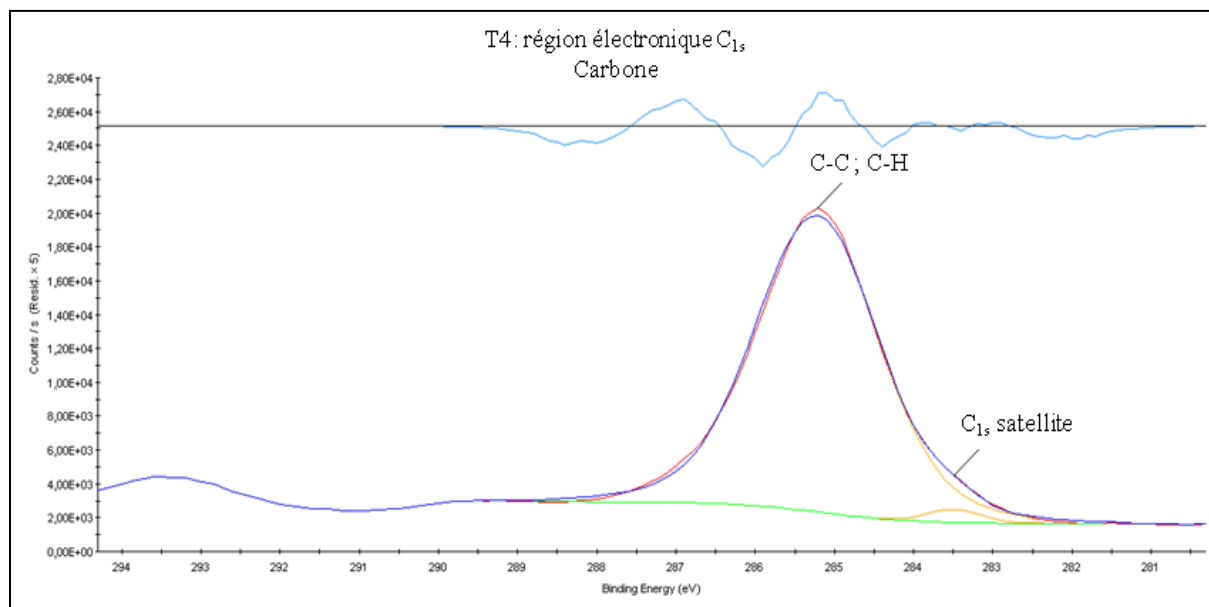
Aluminium.



Annexe 2 - Figure 10 : spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium obtenu pour l'échantillon T4.

Dans le spectre de la région électronique Al_{2p} de l'aluminium, le pic associé à la couche d'oxyde (à 74.48 eV) est bien défini. Au contraire, le pic lié à l'aluminium métallique du substrat (à 70.75 eV) est très faible, avec une concentration seulement de 0.16%. Ceci est cohérent avec le fait que, à cette étape, il n'y a pas des procédés chimiques ou physiques qui agissent sur la couche d'oxyde qui couvre la surface métallique des pales.

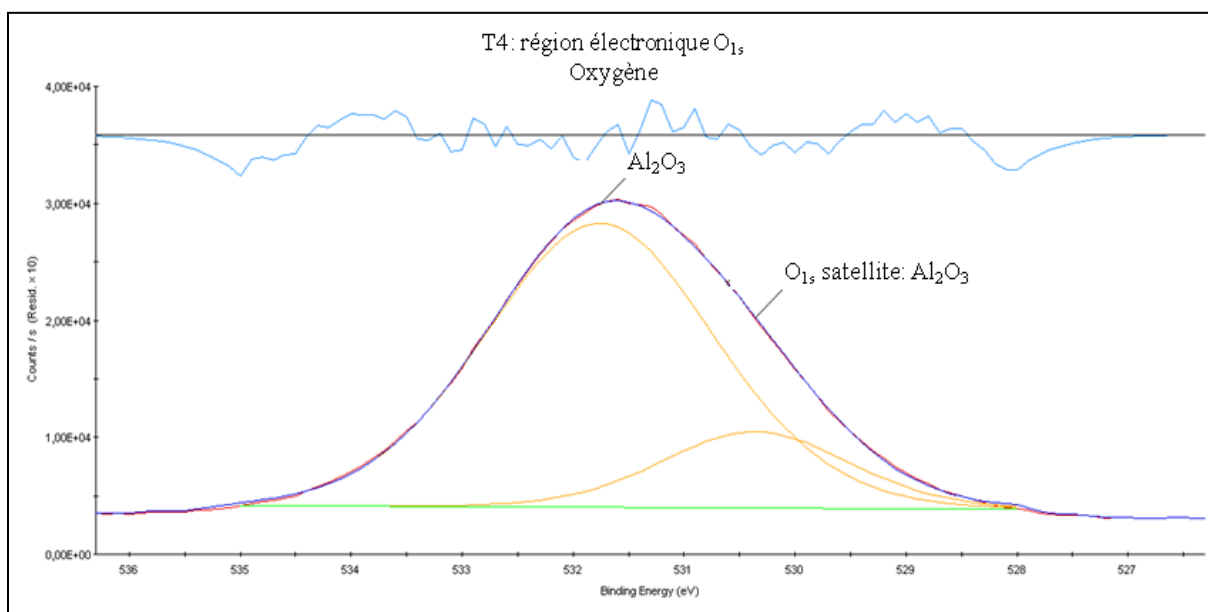
Carbone.



Annexe 2 - Figure 11 : spectre de la région électronique C_{1s} du carbone obtenu pour l'échantillon T4.

Dans le spectre de la région électronique C_{1s} du carbone, on peut voir la présence d'une seule contribution à 285.22 eV, associée aux liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène, comme celles des alcènes simples et ramifiés présents dans l'huile utilisée pendant l'usage (voir les résultats de l'analyse TD-GCMS préliminaire sur l'échantillon T4, paragraphe 3.1.3.1). On peut supposer l'existence d'un léger épaulement à énergie plus basse, donné par une deuxième contribution à 283.49 eV. Néanmoins, son intensité très faible, seulement le 0.81%, la rend peu significative par rapport au signal principal. Il faut souligner que pour cette étape on utilise un lubrifiant différent de celui de l'étape de taillage. Cela peut être à l'origine de l'absence du pic associé aux liaisons carbone-oxygène simple (C-O) et double (C=O) détectées dans les autres échantillons et, notamment, dans l'échantillon T1, où les résidus d'huile sont plus abondants (voir aussi l'annexe : « Analyse FTIR des huiles de coupe Hot Cut 795S3 et Cut Max 05M »).

Oxygène.



Annexe 2 - Figure 12 : spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène obtenu pour l'échantillon T4.

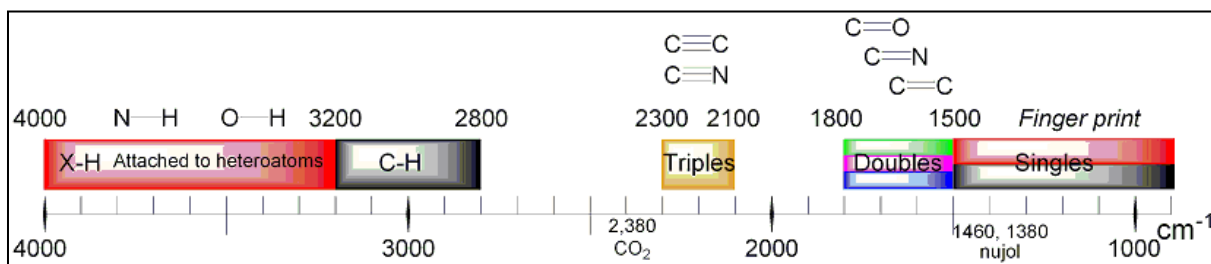
Dans le spectre de la région électronique O_{1s} de l'oxygène, on peut supposer la présence de deux contributions : la plus intense (29.09%) donnée par le pic à 531.76 eV et une deuxième (6.36%) par le pic à 530.36 eV, respectivement. Néanmoins, en considérant l'écart réduit entre les énergies des deux pics, il paraît raisonnable d'associer les deux contributions à la couche d'oxyde d'aluminium. Il faut aussi remarquer l'absence d'une contribution évidente autour de 533 eV, préalablement associée aux liaisons carbone-oxygène.

Annexe 3 : Analyse FTIR des huiles de coupe Hot Cut 795S3 et Cut Max 05M

Une analyse FTIR (Fourier Transformation Infrared spectroscopic analysis) a été faite pour compléter les résultats des analyses TD-GCMS/FID et XPS préliminaires. Nous avons caractérisé les deux huiles de coupe utilisées dans le processus de production des turbines et des stators : l'huile Hot Cut 795S3, utilisée dans l'étape de taillage (échantillon T1) et l'huile Cut Max 05M, utilisée dans l'étape de finition de la turbine (échantillon T4).

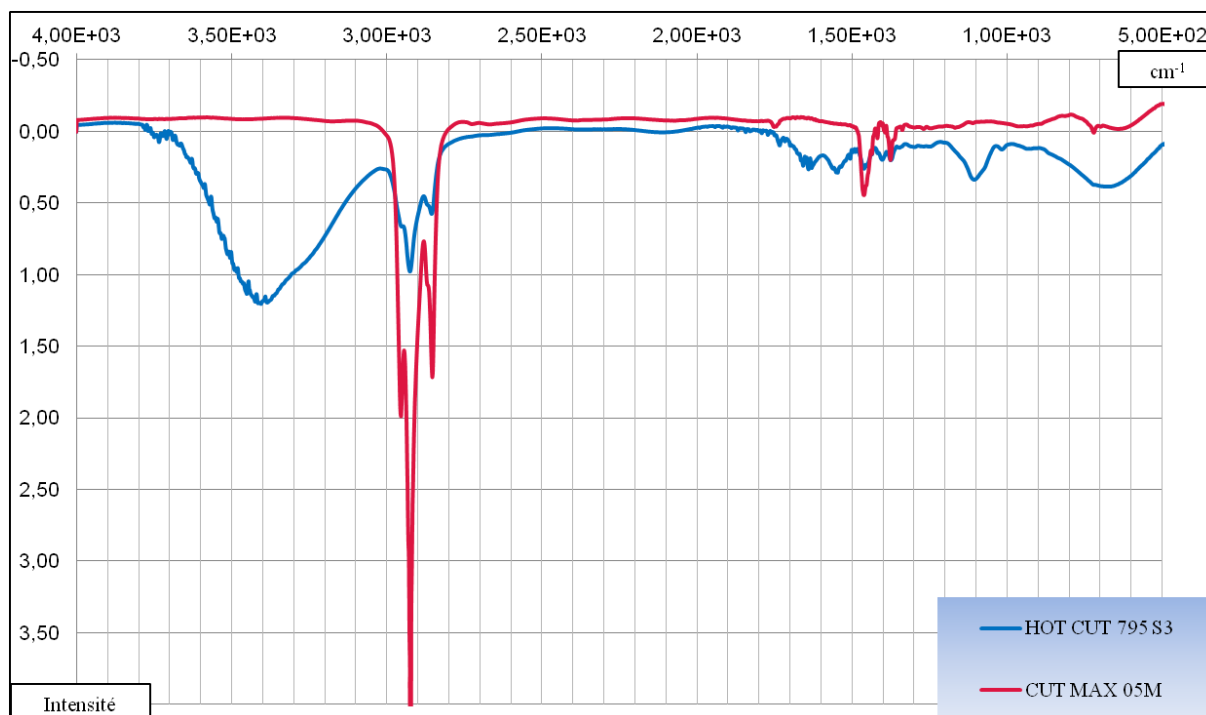
Cette technique permet de caractériser la structure moléculaire d'un échantillon en excitant le mode vibrationnel des molécules qui le composent. L'échantillon est rayonné par de la lumière infra-rouge et la lumière transmise est enregistrée sous forme de spectre d'absorption. L'analyse de la position, de l'intensité et de la forme des pics dans le spectre fournit des détails descriptifs de la structure moléculaire de l'échantillon.

Comme l'on peut voir dans le schéma ci-dessous (annexe 3 – figure 1), la position des pics d'absorption de la lumière IR est représentative des liaisons chimiques présentes dans les composés analysés.



Annexe 3 - figure 1 : schéma de la corrélation entre les bandes d'absorption et les environnements chimiques qui les déterminent [54].

L'analyse des spectres d'absorption (Annexe 3 – figure 2, ci-dessous) pour les deux huiles de coupe utilisées dans la chaîne de production (Hot Cut 795S3 et Cut Max 05M) peut nous donner des renseignements sur les liaisons chimiques présentes dans chaque huile. Notamment, cette analyse nous permet d'expliquer les différences entre les échantillons T1 et T4, mises en évidence par l'analyse XPS préliminaire.



Annexe 3 - figure 2 : spectre d'absorption pour les échantillons d'huile Hot Cut 795S3 (bleu) et Cut Max 05M (rouge).

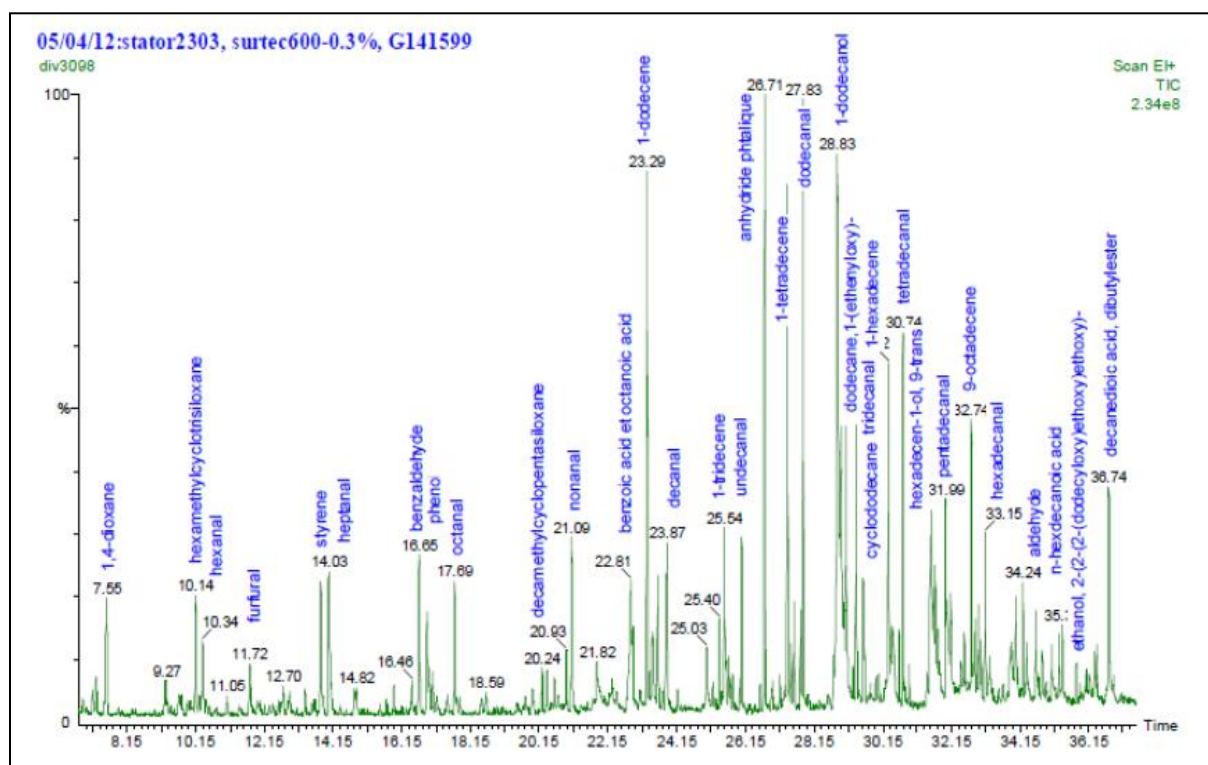
Pour l'huile Hot Cut 795S3, utilisée pour l'échantillon T1, le spectre d'absorption (courbe bleue) montre le pic principal dans la région caractéristique des liaisons oxygène-hydrogène, longueur d'onde entre $3E+3$ et $3.5E+3$ cm^{-1} . On observe aussi des pics dans la région associée aux liaisons carbone-oxygène, juste après $1.5E+3$ cm^{-1} . Ces pics peuvent expliquer la présence des pics caractéristiques des liaisons carbone-oxygène dans les spectres XPS des régions électroniques C_{1s} et O_{1s} de l'échantillon T1. On peut voir aussi une contribution dans la région caractéristique des liaisons C-H, longueur d'onde d'environ $3E+3$ cm^{-1} , et une contribution à $1.5E+3$ cm^{-1} , qui peut être associée aux liaisons doubles carbone-carbone ($C=C$).

Le spectre de l'huile Cut Max 05M (courbe rouge), utilisée dans l'étape de l'échantillon T4, présente, au contraire, seulement deux contributions. On observe un pic principal dans la région caractéristique des liaisons C-H ($\lambda \approx 3E+3$ cm^{-1}). La deuxième contribution est à $1.5E+3$ cm^{-1} , région associée aux liaisons doubles carbone-carbone ($C=C$). Il n'y a pas d'évidence des pics associés aux liaisons carbone-oxygène, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse XPS de l'échantillon T4.

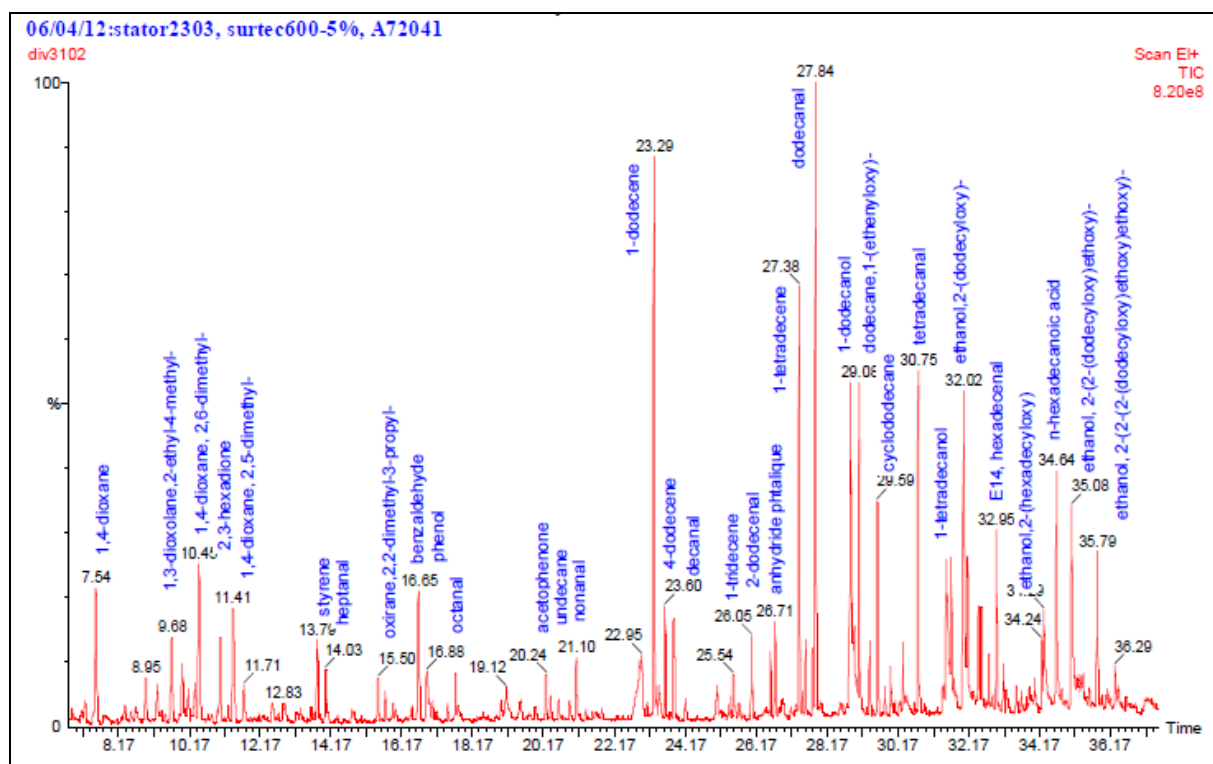
L'analyse FTIR des deux huiles de coupe utilisées paraît confirmer les différences dans leur composition mis en évidence lors de l'analyse XPS sur les échantillons T1 et T4.

Annexe 4 : Résultats de l'analyse TD-GCMS pour l'étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage

Les figures ci-dessous montrent les chromatogrammes de l'analyse TD-GCMS/FID sur deux échantillons de stator de pompe turbo moléculaire ATH 2303 M nettoyés « in vitro » avec une concentration de lessive Surtec 600 à 0.3% et 5%, respectivement.



Annexe 4 - figure 1 : chromatogramme de l'analyse de l'échantillon de stator nettoyé avec processus « in vitro » avec une concentration de Surtec 600 de 0,3%.

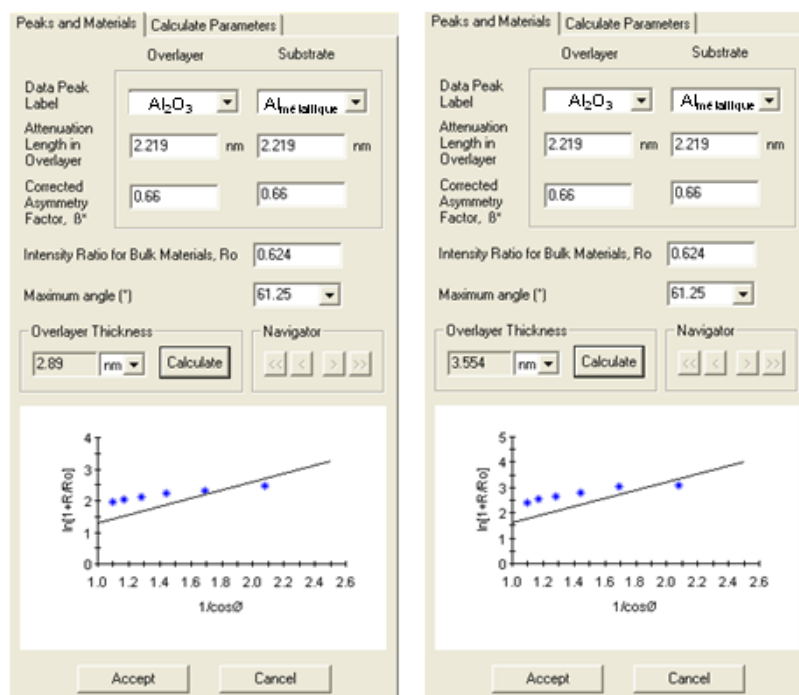


Annexe 4 - figure 2 : chromatogramme de l'analyse de l'échantillon de stator nettoyé avec processus « in vitro » avec une concentration de Surtec 600 de 5%.

Annexe 5 : Résultats de l'analyse XPS pour l'étude de la contamination résiduelle en fonction de la concentration de la lessive Surtec 600 utilisée dans le nettoyage

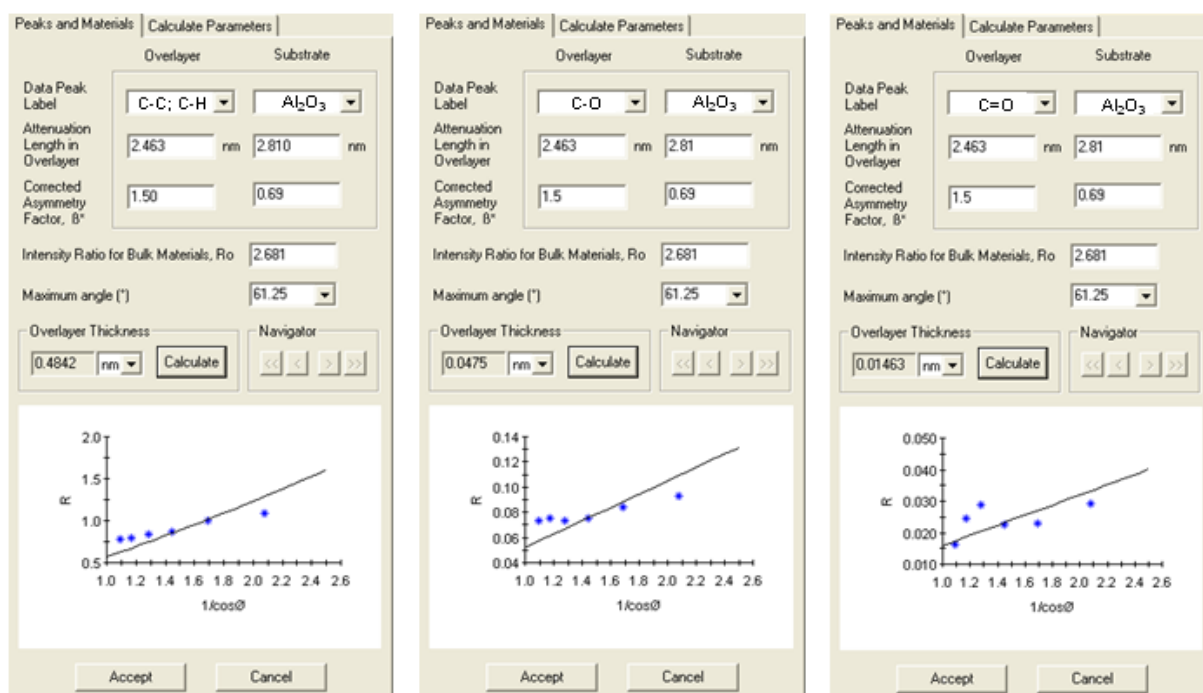
Ci-dessous les détails du calcul, basé sur la réponse angulaire du signal de photoémission, des épaisseurs des couches équivalentes d'oxyde d'aluminium et du carbone pour les deux échantillons traités « in vitro » avec une concentration de Surtec 600 égale à 0,3% et 5%, respectivement.

Aluminium.

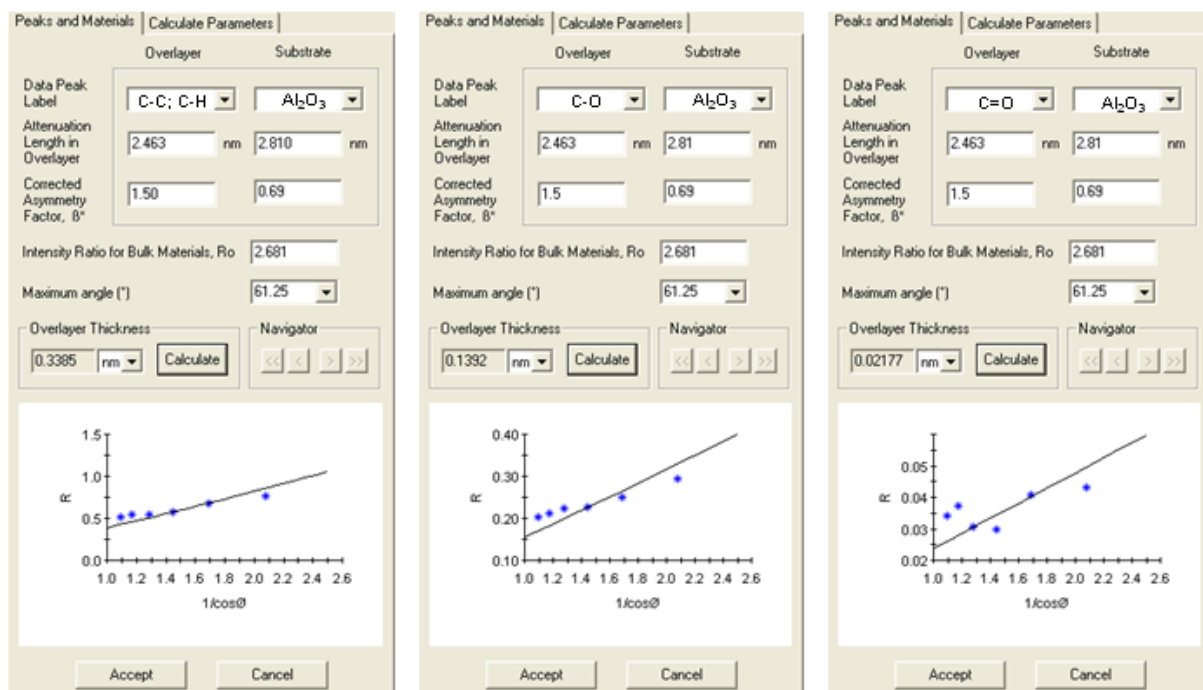


Annexe 5 - figure 1 : détails du calcul, basé sur la réponse angulaire du signal de photoémission, des épaisseurs des couches équivalentes d'oxyde d'aluminium pour les deux échantillons (concentration de Surtec 600 à 0,3% à gauche et 5% à droite). La figure met aussi en évidence les courbes $\ln(1+R/R_0)$ versus $1/\cos(\theta)$ respectives.

Carbone.



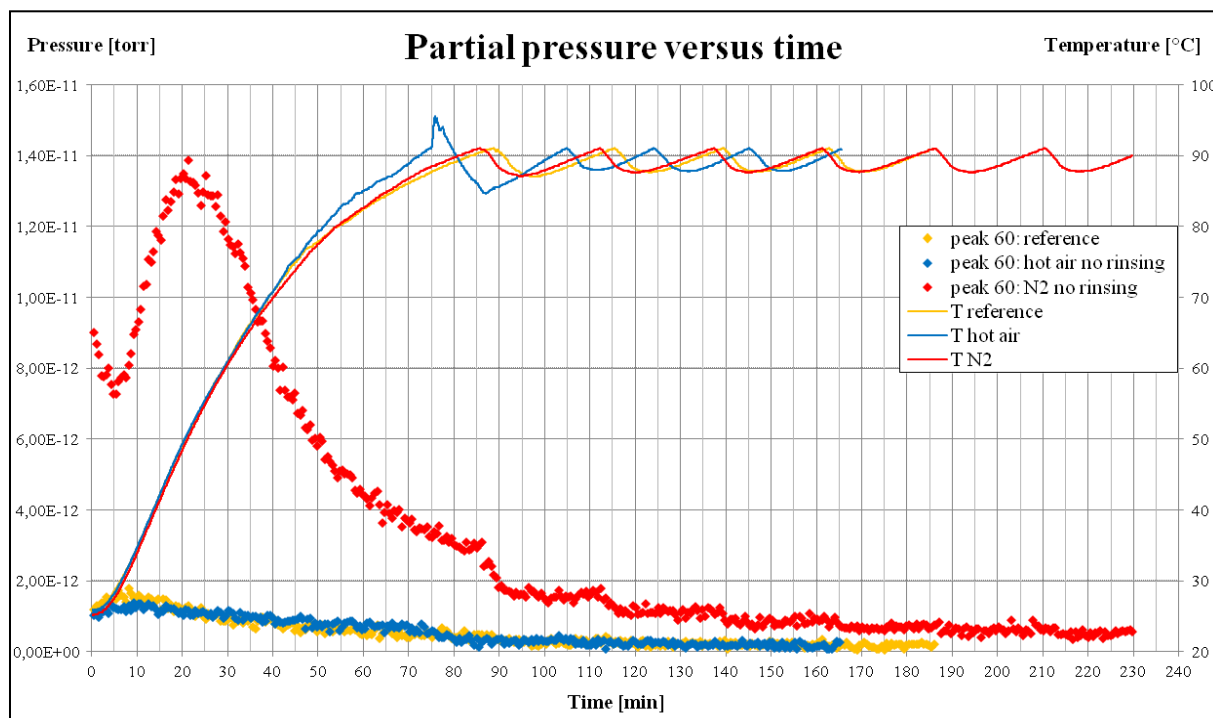
Annexe 5 - figure 2 : détails du calcul, basé sur la réponse angulaire du signal de photoémission, des épaisseurs des couches équivalentes des trois contributions du carbone pour l'échantillon nettoyé avec une concentration de Surtec 600 à 0.3%. La figure met aussi en évidence les courbes $\ln(1+R/R_\infty)$ versus $1/\cos(\theta)$ respectives.



Annexe 5 - figure 3 : détails du calcul, basé sur la réponse angulaire du signal de photoémission, des épaisseurs des couches équivalentes des trois contributions du carbone pour l'échantillon nettoyé avec une concentration de Surtec 600 à 5%. La figure met aussi en évidence les courbes $\ln(1+R/R_\infty)$ versus $1/\cos(\theta)$ respectives.

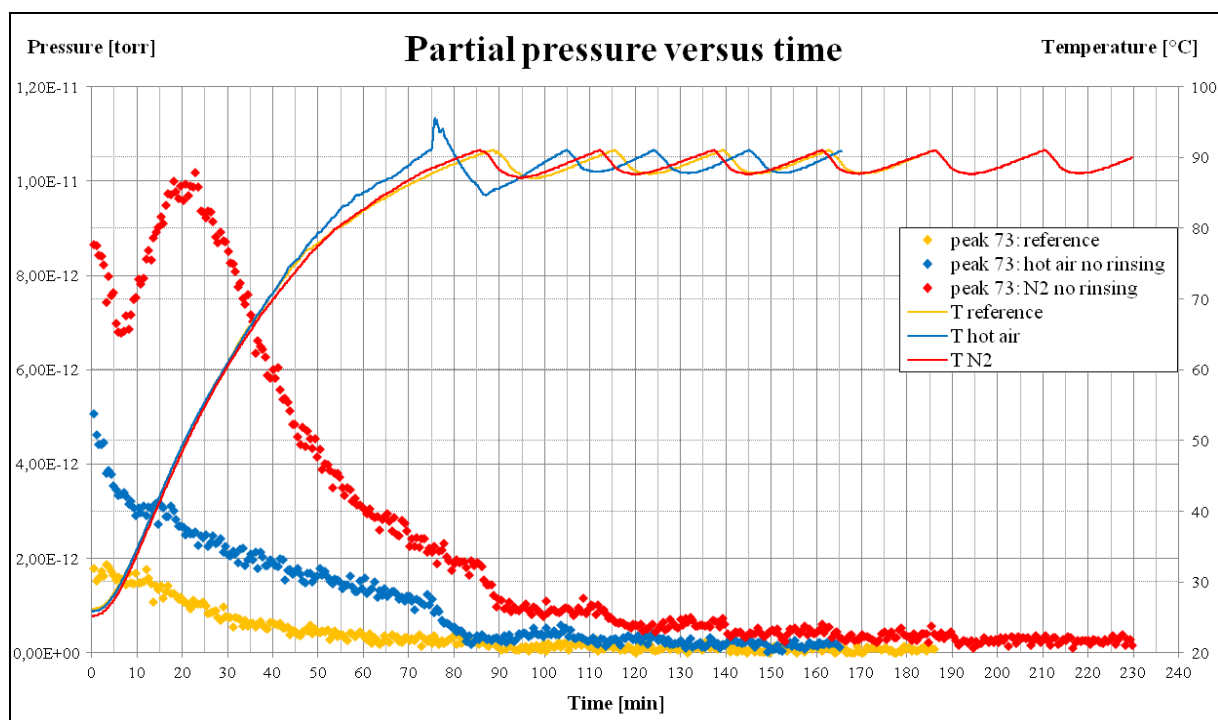
Annexe 6 : Résultats de l'analyse RGA pour l'étude de la contamination résiduelle en fonction de la procédure de séchage (comparaison du séchage à l'air chaud et séchage à l' N_2 à température ambiante)

Ci-dessous, les graphiques de l'évolution de la pression partielle en fonction du temps de pompage pour deux échantillon de stator nettoyés « in vitro », avec séchage standard (à l'air chaud) et avec séchage à l'azote à température ambiante.



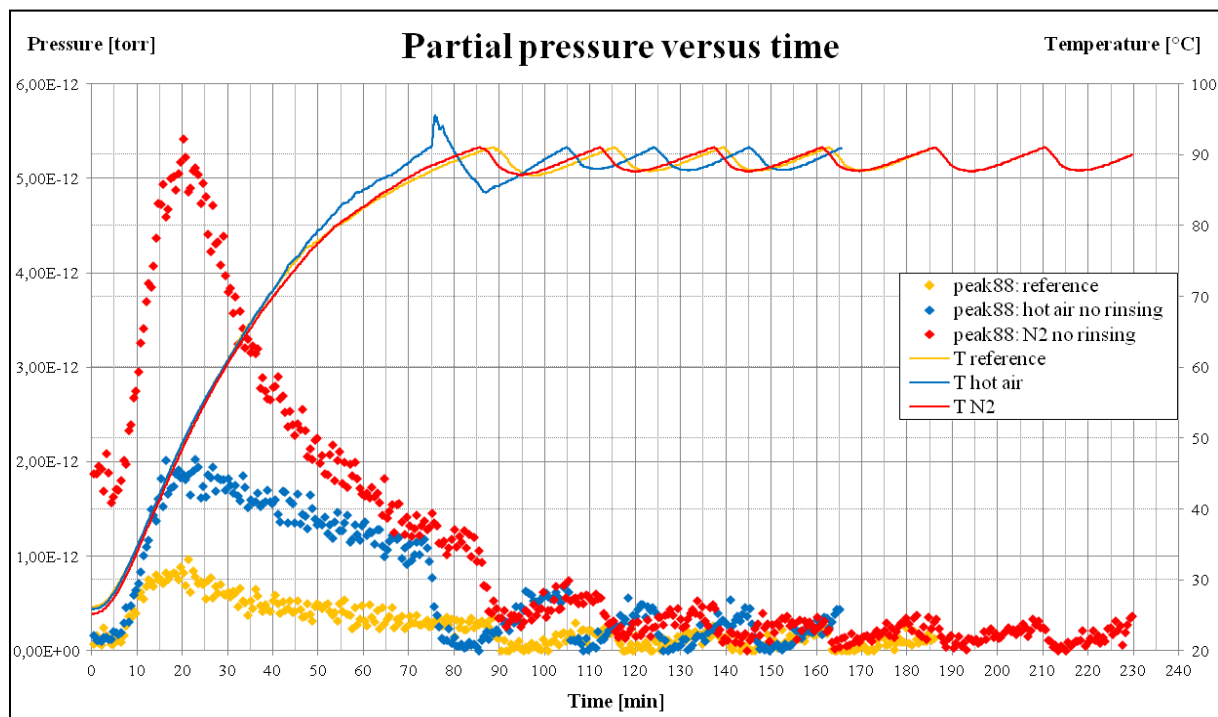
Annexe 6 - figure 1 : graphique de l'évolution de la pression de la masse 60 pour l'échantillon séché à l'air chaud (courbes bleues) et pour celui séché à l'azote à $T = T_{\text{ambiante}}$ (courbes rouges). En jaune la référence.

Concernant l'échantillon séché à l'azote à température ambiante (courbe rouge), on observe que l'évolution de la masse 60 présente le pic après 30 minutes typique des pics du premier groupe. Néanmoins, l'épaule après environ 50 minutes révèle la contribution que l'on a associée à une contamination très liée à la surface métallique, caractéristique des ions du deuxième groupe. Pour l'échantillon séché avec procédure standard, les valeurs de la pression pour la courbe relative à l'échantillon (courbe bleue) sont trop faibles pour pouvoir être discriminée de celles de la référence (courbe jaune). On ne peut pas, donc, discriminer clairement la contribution de l'échantillon de celle de la référence pour ce pic. On peut penser que la surface de l'échantillon est trop petite pour apporter une contribution au pic 60 que l'on peut discriminer du bruit du fond. Au stade actuel du travail, il s'agit néanmoins encore d'une hypothèse qu'il faut vérifier.

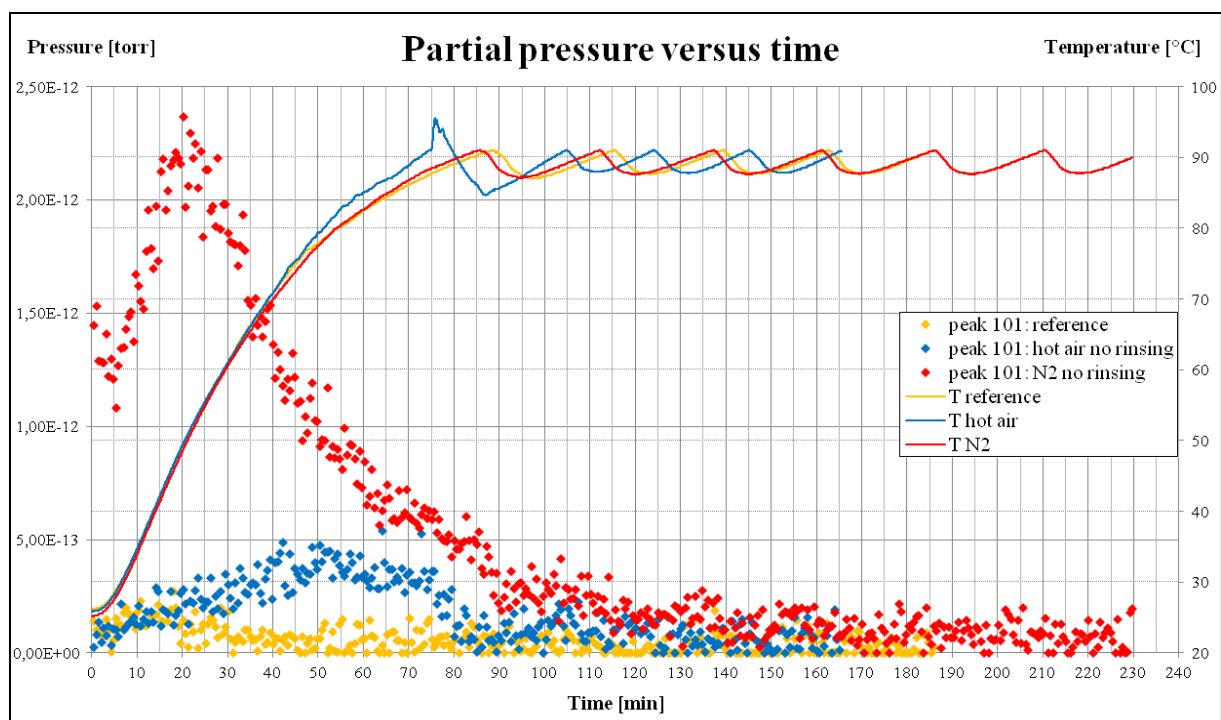


Annexe 6 - figure 2 : graphique de l'évolution de la pression de la masse 73 pour l'échantillon séché à l'air chaud (courbes bleues) et pour celui séché à l'azote à $T = T_{\text{ambiante}}$ (courbes rouges). En jaune la référence.

Pour le pic 73, la pression présente un niveau initial supérieur à celui de la référence. Après une diminution, on peut voir une légère remontée de la pression après environ 10 minutes suivi par une diminution moins marquée par rapport à la référence. On peut, néanmoins, interpréter cette contribution comme celle caractéristique du plateau typique des pics du deuxième groupe.



Annexe 6 - figure 3 : graphique de l'évolution de la pression de la masse 88 pour l'échantillon séché à l'air chaud (courbes bleues) et pour celui séché à l'azote à $T = T_{\text{ambiante}}$ (courbes rouges). En jaune la référence.



Annexe 6 - figure 4 : graphique de l'évolution de la pression de la masse 101 pour l'échantillon séché à l'air chaud (courbes bleues) et pour celui séché à l'azote à $T = T_{\text{ambiante}}$ (courbes rouges). En jaune la référence.

Bibliographie

Chapitre 1

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27s_law (19/07/2013)
- [2] **S.P.A.M. Project training material (documents confidentiels)**
- [3] **V. Bakshi** : « EUV Lithography short course – Lecture notes », EUV Litho, Inc. (2010)
- [4] **R. Donovan** : « Contamination-free manufacturing for semiconductors and other precision products », Marcel Dekker Inc. (2001), Chapitre 1
- [5] **B. Weber, J.-J. Ehrhardt, A. Thomy**: « Physisorption. Chimisorption. Ségrégation », Techniques de l'Ingénieur, A245
- [6] **W. Ranke** : « Adsorption and desorption », note de cours, Fritz Haber Institut of the MPG (2005)
- [7] **J.L. de Segovia**: « Physics of outgassing », CERN Accelerator School (1999), <http://cds.cern.ch/record/402784/files/CERN-99-05.pdf?version=1>
- [8] **A. Roth**: « Vacuum technology – third, updated and enlarged edition », North Holland (1996), Chapitre 4
- [9] **H. F. Dylla** : « Introduction to vacuum science and technology », CERN Accelerator School (2006), <http://cas.web.cern.ch/cas/Spain-2006/PDFs/Dylla-1.pdf>
- [10] **H. Lüth**: « Solid surfaces, interfaces and thin films – fourth edition », Springer (2001), Chapitre 10 et Panel XIV
- [11] **D. M. Hoffman, J. H. Thomas, B. Singh** : « Handbook of vacuum science et technology », Elsevier Science and Technology Books (1997), Chapitre 1.8
- [12] **J. F. O'Hanlon**: « A user's guide to vacuum technology – third edition », John Wiley & Sons (2003), Chapitre 4
- [13] **K. Jousten** : « Thermal outgassing », CERN Accelerator School (1999), <http://cds.cern.ch/record/402784/files/CERN-99-05.pdf?version=1>
- [14] **P. Chiggiato** : « Outgassing », CERN Accelerator School (2006), <http://cas.web.cern.ch/cas/Spain-2006/PDFs/Chiggiato-1.pdf>
- [15] **A. Chambers** : « Outgassing – the villain in the vacuum », Pratical Vacuum (2008)
- [16] **H. F. Dylla** : « The problem of water in vacuum systems », CERN Accelerator School (2006), <http://cas.web.cern.ch/cas/Spain-2006/PDFs/Dylla-2.pdf>

- [17] **M. Li, H. F. Dylla** : « Model for the outgassing of water from metal surfaces », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 11(4), 1702 (1993)
- [18] **M. Li, H. F. Dylla** : « Model for the outgassing of water from metal surfaces II », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 12(4), 1772 (1994)
- [19] **B. B. Dayton** : Vacuum Symposium Transactions, Vol 1, 42, Pergamon, New York (1961)
- [20] **M. Li, H. F. Dylla** : « Model for the outgassing of water from metal surfaces III », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 13(4), 1872 (1995)
- [21] **W. Ranke** : « Thermal analysis – TDS », note de cours, Fritz Haber Institut of the MPG (2003)
- [22] **K. Kishiyama et al.** : « Measurement of ultra low outgassing rates for NLC UHV vacuum chamber », Particle Accelerator Conference, Vol 3, 2195 (2001)
- [23] **H. F. Dylla, D. M. Manos, P. H. LaMarche** : « Correlation of outgassing of stainless steel and aluminium with various surface treatments », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 11(5), 2623 (1993)
- [24] **J. R. Chen et al.** : « Water adsorption-desorption on aluminium surface », Applied Surface Science 169-170 (2001)
- [25] **B. Mercier** : « Le dégazage sous vide », 1^{ère} rencontre nationale du réseau des technologies du vide (2010)
- [26] **K. Okada, Y. Ishikawa, M. Furuse** : « Effect of baking temperature and air exposure on the outgassing rate of type 316L stainless steel », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 5, 2902 (1987)
- [27] **P. Chiggiato** : « Thermal outgassing of Hydrogen : model and method of reduction », CERN Accelerator School (2006), <http://cas.web.cern.ch/cas/Spain-2006/PDFs/Chiggiato-2.pdf>
- [28] **S. Rezaie-Serej, R. A. Outlaw** : « Thermal desorption of CO and H₂ from degassed 304 et 347 stainless steel », J. Vac. Sci. Technol. A, Vol 12(5), 2814 (1994)

Chapitre 2

- [29] **J. F. O'Hanlon**: « A user's guide to vacuum technology – third edition », John Wiley & Sons (2003), Chapitre 8
- [30] **A. Roth**: « Vacuum technology – third, updated and enlarged edition », North Holland (1996), Chapitre 6
- [31] **Hidden Analytical** : « Quadrupole mass spectrometry concepts », notice technique
- [32] **T. Chevolleau** : Thèse de Doctorat « Étude des mécanismes de gravure du silicium à basse température par un faisceau plasma de SF₆ extrait d'une source d'ions à décharge micro-ondes », Université de Nantes I.M.N. - I.S.I.T.E.M. (1998)
- [33] **G. Bouchoux, M. Sablier** : « Spectrométrie de masse : principe et appareillage », Techniques de l'Ingénieur, P2645
- [34] **C. Nomine** : « Cours sur les RGAs », VIDAP (2009/2010)
- [35] **P. Duval** : « High vacuum production in the microelectronics industry », Elsevier (1988), Chapitre 9
- [36] **J. Arianer** : « Le processus d'ionisation », Institut de Physique Nucléaire Centre d'Orsay de l'Université Paris-Sud (2008)
- [37] **H. Lüth**: « Solid surfaces, interfaces and thin films – fourth edition », Springer (2001), Chapitre 2 Panel IV
- [38] **P. E. Miller, M. B. Denton**: « The quadrupole mass filter : basic operating concepts », Journal of Chemical Education, vol 63 n 7 (juillet 1986)
- [39] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_de_masse (04/05/2013)
- [40] **Radiant, ADEME** : « Les énergies radiants et leurs applications industrielles - ref. 4127 », guide technique (www.radiant.asso.fr, www.ademe.fr) (2002)
- [41] **Hereaus Noblelight** : « Émetteurs infrarouges pour procédés industriels », notice technique
- [42] **H. Fontaine** : note de cours, LETI
- [43] **B. Pelissier** : « La spectroscopie de photoelectrons (XPS – UPS) », note de cours, LTM/CNRS
- [44] **H. Lüth** : « Solid surfaces, interfaces and thin films – fourth edition », Springer (2001), Chapitre 6 et Panel XI
- [45] **R. M. Nix** : « An introduction to surface chemistry », Queen Mary University of London (<http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/>)

- [46] **Thermo Fisher Electron Corporation** : « Angle resolved XPS », Application note 31014
- [47] **T. Chevolleau** : Thèse de Doctorat « Étude des mécanismes de gravure du silicium à basse température par un faisceau plasma de SF₆ extrait d'une source d'ions à décharge micro-ondes », Université de Nantes I.M.N. - I.S.I.T.E.M. (1998)
- [48] **P. Duval** : « High vacuum production in the microelectronics industry », Elsevier (1988), Chapitre 7
- [49] **G. T'Joens** : Stage de fin d'études « Caractérisation et test de remontée en pression de pompes turbomoléculaires sur paliers magnétiques », IUT Annecy – aVP (2012)
- [50] **J. F. O'Hanlon**: « A user's guide to vacuum technology – third edition», John Wiley & Sons (2003), Chapitre 11
- [51] **N. Hilleret** : « Mechanical pumps », CERN Accelerator School (1999), <http://cds.cern.ch/record/402784/files/CERN-99-05.pdf?version=1>

Chapitre 3

- [52] <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (06/04/2012)
- [53] « Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy », Perkin Elmer Co.
- [54] « Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy », Jeol

Annexe 3 : Analyse FTIR des huiles de coupe Hot Cut 795S3 et Cut Max 05M

- [55] http://en.wikipedia.org/wiki/File:IR_summary_version_2.gif (21/09/2011)
- [56] <http://wwwchem.csustan.edu/tutorials/infrared.htm> (21/09/2011)